

**Kristallstrukturbestimmungen an den Verbindungen
 NaCrF_4 , CsCrF_4 und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ sowie weitere Untersuchungen
an ternären Chrom(III)fluoriden**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Günther Knoke
aus Hohnstedt

Marburg/Lahn 1977

**Kristallstrukturbestimmungen an den Verbindungen
 NaCrF_4 , CsCrF_4 und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ sowie weitere Untersuchungen
an ternären Chrom(III)fluoriden**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Günther Knoke
aus Hohnstedt

Marburg/Lahn 1977



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 8. Dezember 1977

Tag der mündlichen Prüfung am 21. Dezember 1977

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Babel

Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Reinen

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Dietrich B a b e l,

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für seine freundliche Unterstützung und vielseitige Förderung herzlich danken.

Mein Dank gilt auch

Herrn Professor Dr. R. Allmann für seine Unterstützung bei Arbeiten an Einkristallen,

Herrn Dipl.-Chem. W. Verscharen für die Durchführung der Rechnungen im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$,

Herrn Dr. W. Treutmann und Herrn N. Leßmann für den Aufbau einer Kristallzüchtungsapparatur, die Durchführung zahlreicher Versuche und Auswertung der Ergebnisse,

Herrn Dr. Th. Hinrichsen für die Zusammenarbeit bei der Darstellung und Charakterisierung von NH_4CrF_4 ,

Frau H. Henkel für die Durchführung zahlreicher quantitativer Analysen sowie

den Herren Professor Dr. R. de Pape, Dr. G. Férey und G. Courbion für präparative Hilfestellung und vielseitige Anregungen während eines Gastaufenthaltes am Centre Universitaire du Mans, Faculté des Sciences, Le Mans (Frankreich).

Der Konrad-Adenauer-Stiftung möchte ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Graduiertenstipendium danken.

Car enfin qu'est-ce que l'homme dans la nature?
Un néant à l'égard de l'infini, un tout à l'égard du
néant, un milieu entre rien et tout, infiniment éloigné
de comprendre les extrêmes; la fin des choses et leurs
principes sont pour lui invinciblement cachés dans un
secret impénétrable.

Également - incapable de voir le néant d'où il est
tiré et l'infini où il est englouti.

Que fera-t-il donc sinon d'apercevoir quelque
apparence du milieu des choses dans un désespoir
éternel de connaître ni leur principe ni leur fin.
Toutes choses sont sorties du néant et portées jusqu'à
l'infini. Qui suivra ces étonnantes démarches?
L'auteur de ces merveilles les comprend. Tout autre ne
le peut faire.

Blaise Pascal (19 juin 1623 - 19 août 1662), "PENSÉES",

"Disproportion de l'homme"

Inhaltsübersicht

S.

<u>Einleitung und Übersicht</u>	1
---------------------------------------	---

Allgemeiner Teil

I. Darstellung und Identifizierung der Pulverpräparate

1. Allgemeines.....	9
2. Ausgangsverbindungen.....	11
3. Quantitative Analysen.....	11
4. Röntgenographische Untersuchungen und Dichte.....	13
5. NaCrF_4	13
6. KCrF_4	15
7. RbCrF_4 (I).....	16
8. CsCrF_4	16
9. TlCrF_4	18
10. NH_4CrF_4	19
a Thermische Zersetzungsdaten von NH_4CrF_4	23
b Strukturelle Untersuchungen an NH_4CrF_4	28
c Ergebnisse und Perspektiven.....	35

II. Züchtung von Einkristallen und Strukturuntersuchungen

1. Allgemeines.....	37
2. Vorversuche.....	38
3. Apparatives.....	41
4. NaCrF_4 - Einkristallzüchtung und Strukturbestimmung.....	45
5. Die CsCrF_4 -Struktur	
a Die Züchtung von Einkristallen.....	63
b Röntgenfilmaufnahmen.....	69
c Bestimmung und Verfeinerung der Struktur...	71
d Ergebnisse und Diskussion - Vergleich mit NaCrF_4	82
6. Einkristallzüchtung und strukturelle Untersuchungen an RbCrF_4 (II).....	94

II.	7. Züchtungsversuche von KCrF_4 -Einkristallen...	100
	8. Weitere Einkristallzüchtungsversuche.....	106
	9. Die Struktur von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$	
	a Präparatives.....	108
	b Bestimmung und Verfeinerung der Struktur..	113
	c Ergebnisse und Diskussion.....	117
	10. Zusammenfassung.....	135
III.	Magnetische Untersuchungen an Pulvern.....	139
	1. Durchführung und Auswertung der Messungen...	139
	2. Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen..	143
	3. Diskussion des magnetischen Verhaltens	
	von ACrF_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$	156
	4. Zusammenfassung.....	161

Experimenteller Teil

I.	Darstellung und Analyse der Präparate.....	163
II.	Anfertigung und Auswertung von	
	Röntgenpulverdiffraktogrammen.....	168

Anhang

I.	Definition der Standardabweichung σ der	
	F_o -Werte bei Einkristalluntersuchungen.....	178
II.	Gegenüberstellung beobachteter und	
	berechneter Strukturfaktoren F_o und $ F_d $	179
	1. NaCrF_4 (Tabelle 36).....	180
	2. CsCrF_4 (Tabelle 37).....	184
	3. RbCrF_4 (II) (Tabelle 38).....	185
	4. $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ (Tabelle 39).....	186
III.	Häufig benutzte Zeichen und Abkürzungen.....	188
	<u>Literaturverzeichnis</u>	189

Einleitung und Übersicht

Magnetische Untersuchungen an binären, ternären und quaternären Übergangsmetallfluoriden lassen oft erkennen, daß diese vom normalen magnetischen Verhalten abweichen. Da die hierfür verantwortlichen magnetischen Wechselwirkungen von der Elektronenkonfiguration der Übergangsionen und ihrem Bindungsverhalten gegenüber den Liganden einerseits, andererseits aber auch von der Struktur der jeweiligen Verbindung abhängen, können magnetische und strukturelle Untersuchungen komplementäre Ergebnisse und damit wichtige Erkenntnisse hinsichtlich bindungs- und struktureller Wechselbeziehungen liefern. Meist genügen einfache Modellvorstellungen zur Erklärung der vorgefundenen Verhältnisse; dies gilt in besonderem Maße für Fluorverbindungen:

Die Einwertigkeit des Fluoridions schränkt die stöchiometrische Vielfalt ternärer und quaternärer Verbindungen, z.B. im Vergleich mit den Oxiden, erheblich ein. Gegenüber den anderen Halogenidionen zeichnet sich das Fluoridion durch hohe Elektronegativität, Kleinheit und geringe Polarisierbarkeit aus. Hinzu kommt, daß die bisher bekanntgewordenen Fluoridstrukturen sich auf relativ wenige Typen beschränken (4), die überdies oft von anderen Systemen, insbesondere Oxiden und anderen Halogeniden, bereits bekannt sind. Folglich sind, bei vergleichsweise übersichtlichen Strukturverhältnissen - weitgehend ionogene Bindungen zu erwarten, und die magnetischen Wechselwirkungen des im Sinne der Ligandenfeldtheorie schwachen Liganden Fluor sollten nicht durch low-spin-Verhalten verändert sein.

Ternäre Fluoride der Zusammensetzung $A(I)_2M(II)F_4$ oder $A(I)M(III)F_4$ bilden meist Schichten zweidimensional über Ecken verknüpfter Oktaeder. Dabei gehören zwei der sechs Fluor-Liganden zu jeweils nur einem Zentralion; sie sind endständig. Die vier übrigen Fluor-Liganden sind an je-

weils zwei Zentralionen gebunden; sie wirken verbrückend. Diese Verhältnisse werden durch die Schreibweise $AMF_2^{F_{4/2}}$ bzw. $AMF_{(2 + 4/2)}$ verdeutlicht.

In solchen Schichtstrukturen wird häufig antiferromagnetisches Verhalten als Folge von Superaustauschwechselwirkungen (41) beobachtet, die von der Ladung, Elektronenkonfiguration und Größe des Übergangsiions, der Art der Oktaederverknüpfung und dem M - F - M -Brückenwinkel abhängen. Die Superaustauschwechselwirkungen sind bei linearer M - F - M -Anordnung am stärksten.

Ternäre Fluoride zwei- und dreiwertiger Übergangsmetallkationen mit halbbesetzten e_g -Orbitalen, insbesondere Verbindungen des dreiwertigen Eisens ($t_{2g}^3 e_g^2$), sind bereits hinsichtlich Struktur und Magnetismus untersucht worden (9, 25, 26). Dabei wurde gezeigt, daß $KFeF_4$, $RbFeF_4$ und $CsFeF_4$ in Schichtstrukturen kristallisieren und antiferromagnetisches Verhalten aufweisen. Dagegen fehlten über Fluorverbindungen von Ionen mit leeren e_g -Orbitalen, wie etwa dem dreiwertigen Chrom ($t_{2g}^3 e_g^0$), bislang systematische Arbeiten.

Tetrafluorochromate(III) $ACrF_4$ (A = Na, K, Rb, Cs, Tl(I)) sind zwar bereits seit längerem als Pulver und teilweise Einkristalle von allerdings schlechter Qualität bekannt und röntgenographisch erfaßt (5, 18, 36, 37, 63), jedoch waren von ihnen weder Strukturen noch magnetisches Verhalten bekannt. Ergebnisse magnetischer Suszeptibilitätsmessungen an $ACrF_4$ -Pulverpräparaten liegen inzwischen vor (31, 32). Erwartungsgemäß sind die beobachteten antiferromagnetischen Superaustauschwechselwirkungen der Cr(III)-verbindungen (e_g^0) wesentlich schwächer als bei den Fe(III)-analoge (e_g^2) (29). Ein Vorordnen über einen großen Temperaturbereich (13, 42) scheint vor. Eintritt der dreidimensionalen magnetischen Ordnung insbesondere bei $CsCrF_4$ vorzuliegen. Insgesamt sprechen die magnetischen Befunde für das Vorhandensein eckenverknüpfter Oktaeder bei allen untersuchten $ACrF_4$ -Beispielen.

Zahlreiche Verbindungen $AM(III)F_4$ kristallisieren in der

von Brosset (14) aufgeklärten tetragonalen TlAlF_4 -Struktur (Abb. 1) oder entsprechenden Abwandlungen. In der TlAlF_4 -Struktur liegen Schichten linear trans-trans-eckenverknüpfter $\text{AlF}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaeder vor; dazwischen befinden sich die Thalliumionen. Sie besitzen jeweils acht ($\text{KZ} = 8$) endständige Fluoridionen als äquidistante Nachbarn.

Durch Variation des einwertigen Kations A(I) , infolge seiner sich ändernden Größe, kann sich statt der linearen eine gewinkelte Oktaederverknüpfung ergeben, wodurch dem Raumbedarf des jeweiligen A(I) -Ions besser angepaßte Lücken entstehen. Dies ist z.B. bei RbFeF_4 ($\text{KZ} = 8+4$) (26) und CsFeF_4 ($\text{KZ} = 12+4$) (9) der Fall; bei der analogen Kaliumverbindung KFeF_4 ($\text{KZ} = 7+3$) (25) sind die Schichten überdies um $b/2$ gegeneinander versetzt - so ergibt sich eine günstigere Koordination des Kaliumions.

Beziehungen zwischen einer Verbindung AM(III)F_4 und dem TlAlF_4 -Grundtyp lassen sich oft bereits aus den Gitterkonstanten, d.h. auch aus Röntgenpulverdaten erkennen. Untersucht man die entsprechenden Chromverbindungen daraufhin (s. Tab. 1), so scheinen lediglich RbCrF_4 (I) (Tiefemperaturmodifikation, auch $\alpha\text{-RbCrF}_4$ genannt (37)) und TlCrF_4 sich von der TlAlF_4 -Struktur herzuleiten, wobei jeweils die tetragonale a-Achse des TlAlF_4 und bei TlCrF_4 auch die c-Achse verdoppelt sind. Im Verlauf dieser Arbeit konnte NH_4CrF_4 erstmals als Pulver dargestellt und identifiziert werden. Röntgenuntersuchungen lieferten dem TlAlF_4 entsprechende Gitterkonstanten, und mit einer Modellrechnung auf der Grundlage von Pulverintensitäten konnte die grundsätzliche Übereinstimmung von NH_4CrF_4 mit der TlAlF_4 -Struktur gezeigt werden (vgl. Abb. 1).

Alle übrigen bekannten Verbindungen ACrF_4 lassen sich jedoch nicht tetragonal indizieren, sondern weisen andere Symmetrien auf, die keine Ableitung vom TlAlF_4 -Typ zulassen (s. Tab. 1). So findet man für NaCrF_4 wie NaFeF_4 (60) und auch NaVF_4 monokline Elementarzellen, deren Gitter-

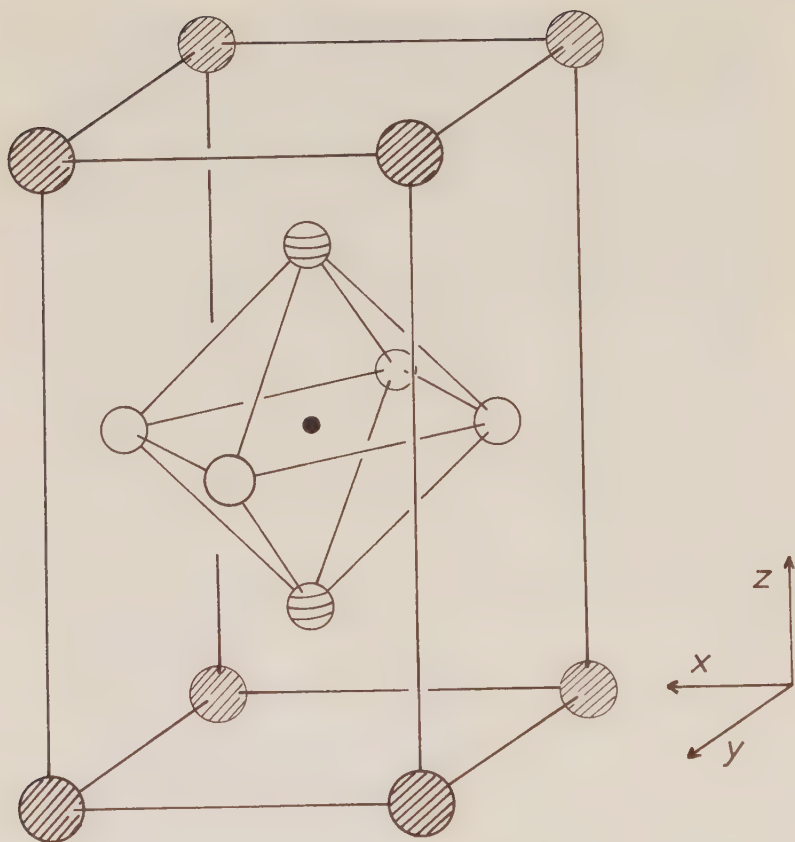


Abb. 1: Der $TlAlF_6$ -Typ
allgemein $A^I M^{III} X_6$
RG $P41mmm (D_{4h}^1)$

		x	y	z
	A^I	(1a) 0	0	0
	M^{III}	(1d) 0,5	0,5	0,5
	X_1	(2e) $\begin{smallmatrix} 0 \\ 0,5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0,5 \\ 0 \end{smallmatrix}$	0,5
	X_2	(2h) 0,5	0,5	$\begin{smallmatrix} z-0,2 \\ z \end{smallmatrix}$

Tabelle 1:

GITTERKONSTANTEN VON VERBINDUNGEN DES TYP₅ ACrF_4 -

ZUSAMMEN- SETZUNG	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	z	BEMERKUNGEN
NaCrF_4	7,862(2)	5,328(2)	7,406(2)	101,65(4)	4	RG $P2_1/c$ (C_{2h}^5)
KCrF_4 I	18,253(12)	hex.	7,431(8)	-	24	*RPD
KCrF_4 II	(9,13	hex.	7,48	-	6)	Drehkristallaufn.
RbCrF_4 I	7,446(5)	tetr.	6,447(6)	-	4	*RPD(TlAlF_4 -Typ?)
RbCrF_4 II	(9,38 ₈	hex.	7,53 ₂	-	6)	Rö-Filmaufn. (EK)
CsCrF_4	9,650(5)	hex.	3,857(3)	-	3	RG $P\bar{6}2m$ (D_{3h}^3)
NH_4CrF_4	3,716(1)	tetr.	6,504(1)	-	1	RPD (TlAlF_4 -Typ ⁰)
TlCrF_4	7,411(5)	tetr.	12,905(1)	-	8	RPD (TlAlF_4 -Typ?)

*RPD = LEAST-SQUARES-verfeinerte Röntgen-Pulver-Diffraktometer-Werte

⁰ aus Pulver-Intensitäten - R-14% TlAlF_4 : $a = 3,61 \text{ Å}$

tetr.

 $c = 6,37 \text{ Å}$ $z = 1$ RG $P4/mmm$

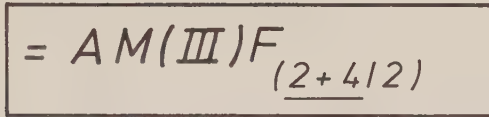
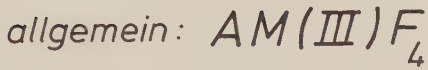
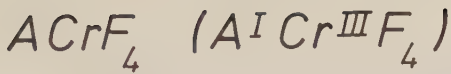
1 5 1

konstanten denen des strukturbekannten NaNbO_2F_2 (2) ähneln. Hingegen lassen sich alle anderen ACrF_4 -Vertreter ($A = \alpha$ - und β -K (im folgenden (I)- und (II)-Form), β -Rb (im folgenden (II)-Form) und Cs) nach Röntgenpulverdaten erstaunlicherweise hexagonal indizieren und bilden die einzigen bislang bekannten Beispiele hexagonaler Symmetrien für die Zusammensetzung $A(\text{I})M(\text{III})\text{F}_4$.

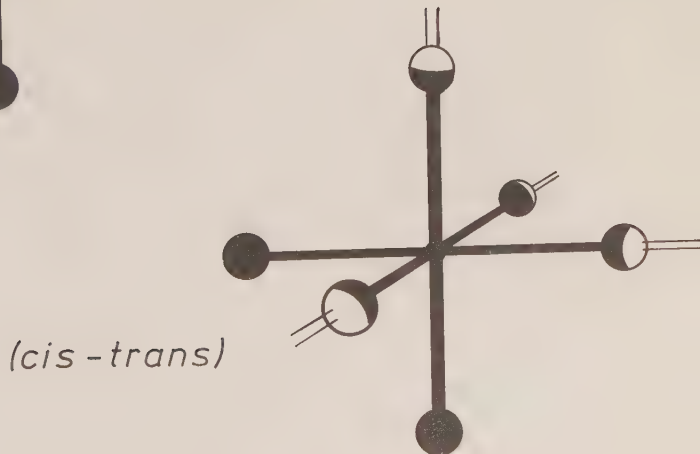
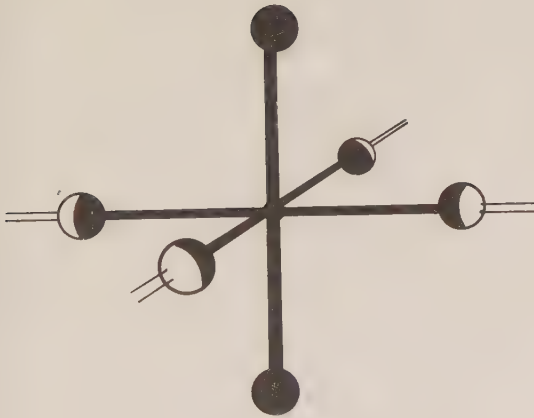
Die Strukturen dieser Verbindungen weichen offenbar stärker vom TlAlF_4 -Typ ab, als es durch Wellung und/oder gegenseitige Versetzung von Oktaederschichten möglich ist. Geht man entsprechend den Ergebnissen der magnetischen Pulversuszeptibilitätsmessungen von eckenverknüpften Oktaedern aus, so ist leicht zu sehen, daß die trans-trans-durch eine cis-trans-Verbrückung ersetzt werden muß, um den TlAlF_4 -Typ und seine möglichen Varianten zu verlässen (s. Abb. 2). Zudem muß möglicherweise die Vorstellung von einer Schichtenanordnung der $\text{CrF}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaeder revidiert werden.

Diese im Zusammenhang mit Untersuchungen an ACrF_4 -Beispielen aufgetretenen Fragen konnten nur mittels röntgenographischer Strukturbestimmungen an Einkristallen geklärt werden. Dabei bestand eine erste Schwierigkeit in der Synthese brauchbarer Einkristalle der ausnahmslos inkongruent schmelzenden Verbindungen ACrF_4 (18, 36, 37) mit ihrer Tendenz zur Bildung verzwillingter Exemplare.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, in einer eigens konstruierten Apparatur Einkristalle von fast allen ACrF_4 -Vertretern herzustellen. So konnte dann die Struktur von NaCrF_4 vollständig geklärt und die vermutete Isotypie mit dem NaNbO_2F_2 (2) gezeigt werden. Die $\text{CrF}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaeder sind über cis-trans-Ecken miteinander verknüpft und bilden stark aufgeraute Schichten, die durch die Natriumionen voneinander getrennt sind. Die Struktur von CsCrF_4 konnte ebenfalls aufgeklärt werden; hierbei handelt es sich um einen strukturellen Grundtyp, der nach Einkristalluntersuchungen bei RbCrF_4 (II) etwas variiert wird. Je drei $\text{CrF}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaeder sind über cis-Ecken zu triangularen Einheiten



(6 Liganden)



verbrückt, die längs der c-Achse über trans-Ecken verbundene unendliche Dreierketten bilden: Es resultiert eine quasi-eindimensionale Anordnung.

Die Variationsfähigkeit dieser Struktur gilt offenbar auch hinsichtlich der Zusammensetzung, denn Einkristalle der wahrscheinlichen Bruttoformel $K_7Cr_6F_{25}$ zeigen eine deutliche Beziehung zur $CsCrF_4$ -Struktur. Ähnliches gilt für die Verbindungen $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ (54a), $K_6Nb_6Si_4O_{26}$ (17a) und $K_3Nb_3B_2O_{12}$ sowie $K_3Ta_3B_2O_{12}$ (17e); auf diese Zusammenhänge wird bei der Diskussion der $CsCrF_4$ -Struktur näher eingegangen.

Ein weiteres Beispiel für eine dem 1:1-Verhältnis $ACrF_4$ dicht benachbarte Stöchiometrie ist $Cs_4Cr_5F_{19}$, dessen Struktur ebenfalls geklärt werden konnte. Hierbei liegen Dreierschichten von CrF_6 -Oktaedern vor, die durch die Cäsiumionen voneinander getrennt sind. Mit der Struktur von $Cs_4Cr_5F_{19}$ können auch die Strukturen der bereits früher erhaltenen Verbindungen $Cs_4M(II)Cr_4F_{18}$ ($M(II) = Mn, Fe, Co, Ni$) (32) als grundsätzlich gelöst betrachtet werden.

Versuche zur Synthese größerer und für magnetische und/oder Neutronenbeugungsuntersuchungen geeigneter Einkristalle der Zusammensetzung $ACrF_4$ blieben bislang ohne nennenswerten Erfolg. Dies ist sicher auf das inkongruente Schmelzverhalten und Wachstumseigenheiten der betreffenden Verbindungen zurückzuführen.

So konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Einkristalle der untersuchten Verbindungen lediglich zu röntgenographischen Messungen verwendet werden. Die in der Diskussion angeführten Ergebnisse magnetischer und neutronographischer Messungen sind ausnahmslos die Auswertungen von Pulverdaten.

Allgemeiner Teil

I. Darstellung und Identifizierung der Pulverpräparate

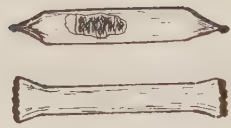
I. 1. Allgemeines

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen ternären Fluoride $ACrF_4$ ($A = Na, K, Rb, Cs, Tl(I), NH_4$) wurden aus den innig verriebenen stöchiometrischen Mischungen von wasserfreiem CrF_3 und $NaF, KHF_2, RbHF_2, CsF$ oder $CsBF_4, TlF$ bzw. NH_4F durch Festkörperreaktionen dargestellt. Die Temperaturen wurden möglichst hoch gewählt, lagen aber in jedem Falle unterhalb der bereits bekannten Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der Produkte (18, 36, 37) und variierten zwischen 350 und 850°. Dabei wurden die einfachen Fluoride NaF, TlF und NH_4F mit CrF_3 in elektrisch unter Argon verschweißten Platin- oder Goldampullen vorgelegt. Die Hydrogenfluoride KHF_2 und $RbHF_2$, Cäsiumfluorid CsF sowie das Tetrafluoroborat $CsBF_4$ wurden in lose verschlossenen Platinfingertiegeln eingesetzt und bis zum vollständigen Entweichen des HF - bzw. BF_3 -Gases im Hochvakuum ($p < 10^{-4}$ Torr) langsam hochgeheizt. Das Tempern bei höheren Temperaturen ($T \approx 700^\circ$) erfolgte unter Schutzgas, um Hydrolyse der Probe auszuschließen. Hierzu wurde Argon (99,99 %) verwendet, das vor dem Einleiten in die Apparatur über P_2O_5 getrocknet und durch Aktivkohle gereinigt wurde. Abbildung 3 zeigt schematisch die verwendete Apparatur mit Reaktionsgefäßen.

Die AF/CrF_3 -Ansätze wurden vor Verschweißen der Ampullen über Nacht bei 150° im Hochvakuum ausgeheizt, um sie von evtl. anhaftender Feuchtigkeit zu befreien. Damit wurde der Gefahr einer Hydrolyse bei erhöhten Temperaturen begegnet. Bei Verwendung von Platinfingertiegeln mit fest, aber nicht gasdicht schließendem Deckel wurde die Ausgangsmischung ohnehin während des langsamen Hochheizens



Platin-Fingertiegel,
Deckel schliesst
nicht gasdicht



Platin-Ampulle,
unter Argon gas-
dicht verschweisst

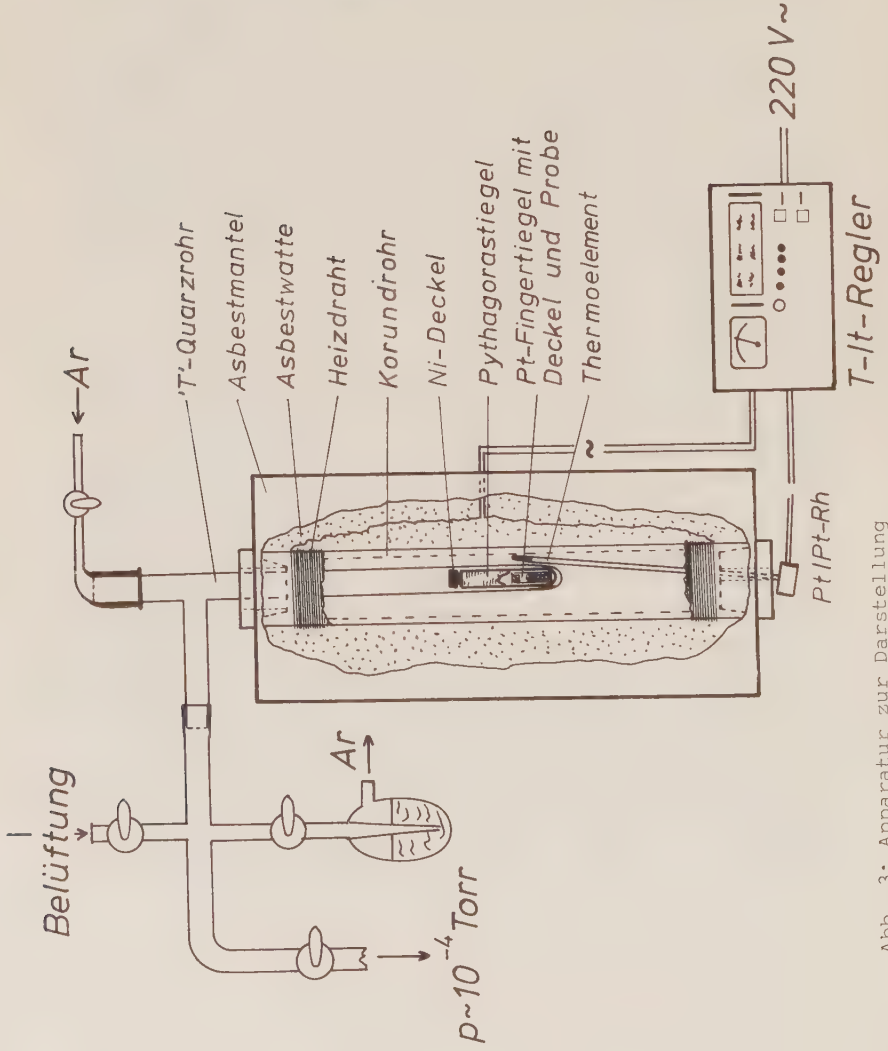


Abb. 3: Apparatur zur Darstellung
von Pulverpräparaten

ab 150° im Hochvakuum getrocknet. Abbildung 4 zeigt den jeweiligen Zeit-/Temperaturverlauf der aufgeführten Präparationen.

Bei Gebrauch der Ampullentechnik war praktisch kein Glühverlust festzustellen, während aus den offenen Tieglern bis zu 2 % der theoretischen Ausbeute verlorenging.

I. 2. Ausgangsverbindungen

CrF_3 wurde aus käuflichem, wasserfreien CrCl_3 durch Umsetzung mit gasförmigem Fluorwasserstoff bei 700° im Nickelschiffchen erhalten. Die einfachen Fluoride NaF , CsF und NH_4F standen als käufliche Produkte zur Verfügung (NaF und NH_4F p.a., CsF "rein"). KHF_2 wurde durch zweimaliges Umkristallisieren des käuflichen Produktes KHF_2 "rein" gewonnen. CsBF_4 wurde durch Eindampfen des Carbonats Cs_2CO_3 mit Tetrafluoroborsäure HBF_4 (40 %ig) und die Fluoride RbHF_2 und TlF durch Eindampfen der Carbonate Rb_2CO_3 bzw. Tl_2CO_3 mit wäßriger Flußsäure HF (40 %ig) dargestellt.

I. 3. Quantitative Analysen

Alle dargestellten binären und ternären Verbindungen wurden bezüglich ihres Fluorgehalts, alle ternären Fluoride und CrF_3 bezüglich ihres Chromgehalts, alle Thalliumverbindungen bezüglich ihres Thalliumgehalts und NH_4CrF_4 vollständig analysiert. Eine Beschreibung der angewandten Analyseverfahren und eine Tabelle der Ergebnisse finden sich im experimentellen Teil. Die Abwesenheit von Wasser bzw. OH^- -Gruppen in den nicht hygroskopischen Produkten wurde IR-spektroskopisch geprüft. Als Probe dienten jeweils Nujol-Verreibungen der Präparate.

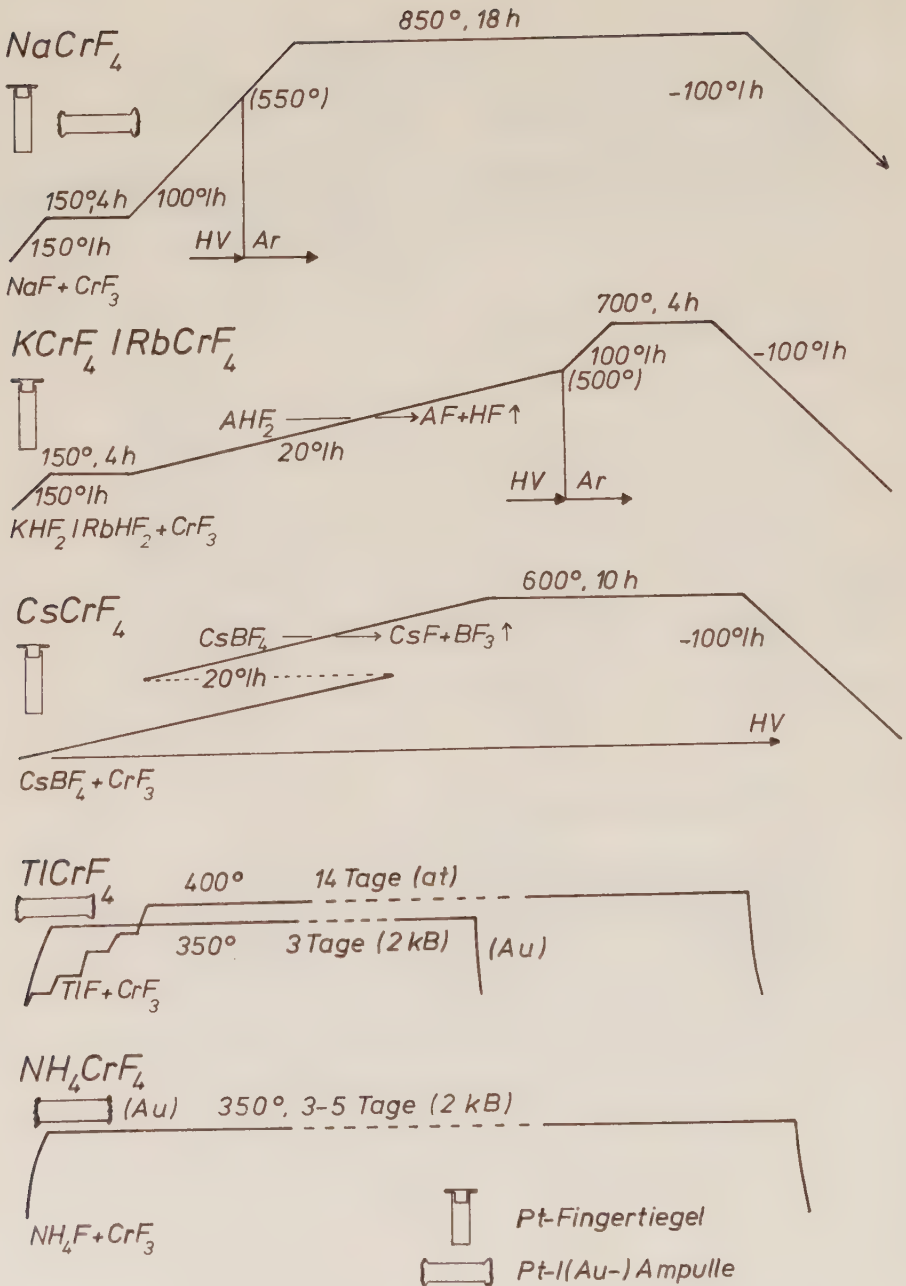


Abb. 4: Präparationsbedingungen (ACrF₄)

Temperaturen in °C

I. 4. Röntgenographische Untersuchungen und Dichte

Zur Untersuchung auf vollständige Umsetzung sowie zur Überprüfung bezw. Bestimmung der Gitterkonstanten der Pulverpräparate wurden Diffraktogramme mit einem Zählrohrgoniometer der Firma Philips aufgenommen. Verwendet wurde Kupferstrahlung ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$); die Eichung erfolgte mit einem Siliziumpräparat extern jeweils vor und nach der Aufnahme. Eine Beschreibung dieses Verfahrens und eine Aufstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme der untersuchten Verbindungen finden sich im experimentellen Teil.

Die Dichtewerte ρ_{pyk} der Präparate wurden mit Hilfe eines Flüssigkeitspyknometers und n-Oktan als Sperrflüssigkeit bestimmt und mit den aus Röntgendaten ermittelten Dichten $\rho_{\text{Rö}}$ verglichen. Eine Beschreibung des Dichtebestimmungsverfahrens und eine tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse sind ebenfalls im experimentellen Teil enthalten.

I. 5. NaCrF₄

Die von de Kozak beschriebene (36, 37) und später auch indizierte (38, 39, 40) Verbindung konnte nach 18-stündigem Erhitzen auf 850° von NaF und CrF_3 als hellgrünes, leicht zu verreibendes Pulver erhalten werden. Das Röntgendiffraktogramm lieferte keinen Hinweis auf die Anwesenheit von CrF_3 , $\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$ oder Na_3CrF_6 . Seine Indizierung konnte in Anlehnung an die von Tressaud (60) für NaFeF_4 angegebenen Daten vorgenommen werden. Die für diese Verbindung gefundene monokline Elementarzelle trifft demnach mit ähnlichen Abmessungen auch für NaCrF_4 zu; die Übereinstimmung mit den später von de Kozak veröffentlichten Daten (38, 39, 40) kann als befriedigend gelten.

Inzwischen konnten auch die Gitterkonstanten von NaVF_4 in analoger Weise bestimmt werden. Es ist zu vermuten, daß

die am Beispiel NaCrF_4 belegte Isotypie mit NaNbO_2F_2 (2) auch bei NaFeF_4 und NaVF_4 vorliegt.

Ein später für die Sammlung von Intensitätsdaten auf dem Vierkreisgoniometer verwendeter Einkristall von NaCrF_4 lieferte etwas größere Gitterkonstanten als die Indizierung des Pulverdiffraktogramms. Die Beschreibung der Einkristalldarstellung und -strukturanalyse erfolgt im Abschnitt II. 4. dieses Teils.

In Tabelle 2 sind die Gitterkonstanten aller oben genannten Verbindungen zum Vergleich aufgeführt:

Tabelle 2:

Gitterkonstanten von NaM(III)F_4 -Beispielen und NaNbO_2F_2

Verbindung (Literatur)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
NaFeF_4 (60)	7,92 ₁	5,35 ₃	7,54 ₃	101,88
NaCrF_4 (Pulver)	7,850 (05)	5,314 (04)	7,387 (05)	101,80 (7)
(38, 39, 40)	7,81	5,31	7,39	101,8
(Kristall)	7,862 (02)	5,328 (02)	7,406 (02)	101,65 (4)
NaVF_4 (Pulver)	7,896 (10)	5,355 (08)	7,409 (13)	101,7 (2)
NaNbO_2F_2 (2)	8,013 (02)	5,405 (02)	7,626 (02)	101,70 (5)

Das röntgenreine NaCrF_4 -Pulverpräparat wurde auf Dichte, Chrom- und Fluorgehalt überprüft und lieferte die nachstehend aufgeführten Werte. Die Röntgendichte bezieht sich dabei auf die am eigenen Pulverpräparat ermittelten Gitterkonstanten.

	1. Präparat	2. Präparat	berechnet	ρ (g/cm ³)
% Cr:	34,4	34,5	34,44	pyk: 3,31
% F:	50,3	50,3	50,33	rö: 3,325

I. 6. KCrF₄

Diese ebenfalls schon von d e K o z a k beschriebene (36, 37) Verbindung konnte nach vierstündigem Erhitzen von KHF₂ und CrF₃ auf 700° unter Argon erhalten werden. Der graugrüne Sinterkuchen war sehr hart und lieferte nach Zerreiben ein extrem lockeres, voluminöses Pulver. Sein Röntgendiffraktogramm läßt sich mit den hexagonalen Gitterkonstanten

$$a = 18,253 (18) \text{ \AA}, c = 7,431 (8) \text{ \AA}$$

in Anlehnung an die von d e K o z a k gefundenen Werte (37) von

$$a = 18,33 \text{ \AA}, c = 7,48 \text{ \AA} \quad (V = 4.544,12 \text{ \AA}^3)$$

indizieren. Nach diesen Befunden handelt es sich um die von d e K o z a k als α -KCrF₄ (eigene Bezeichnung: KCrF₄ (I)) bezeichnete Modifikation. Eine vom selben Autor ((36), 37) β -Form genannte Modifikation von KCrF₄ (KCrF₄ (II)) wird mit den hexagonalen Gitterkonstanten

$$a = 9,12 \text{ \AA}, c = 7,40 \text{ \AA} \quad (V = 533,03 \text{ \AA}^3)$$

beschrieben. Wegen des 2:1-Verhältnisses der a-Achsen der beiden genannten Modifikationen geht aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm von KCrF₄ (I) nicht eindeutig hervor, ob das Präparat rein ist oder Anteile von KCrF₄ (II) enthält. Die Bestimmung des Chrom- und Fluorgehalts lieferte folgendes Ergebnis:

	1. Präparat	2. Präparat	berechnet	ρ (g/cm ³)
% Cr:	31,1	31,3	31,13	pyk: 3,11 (37)
% F:	45,5	45,9	45,48	rö: 3,106

I. 7. RbCrF₄(I)

Wie KCrF₄ (I) konnte die Verbindung RbCrF₄ (I) durch vierstündiges Erhitzen von RbHF₂ und CrF₃ auf 700° unter Argon erhalten werden. Der ebenfalls sehr harte Sinterkuchen ließ sich zu einem graugrünen, etwas körnigen Pulver zerreiben. Sein linienarmes, fast untergrundfreies Röntgendiffraktogramm kann tetragonal mit

$$a = 7,446 \text{ (5) } \text{\AA}, c = 6,447 \text{ (6) } \text{\AA}, c/a = 1,73_2/2 (\approx \sqrt{3}/2)$$

indiziert werden. Die Übereinstimmung mit den von B a - b e l (5) und d e K o z a k (37) gefundenen Werten ist gut:

$$a = 7,43_8 \text{\AA}, c = 6,44_2 \text{\AA}, c/a = 1,73_2/2 (\approx \sqrt{3}/2) \text{ (5)}$$

$$a = 7,44 \text{\AA}, c = 6,43 \text{\AA} \text{ (37)}.$$

Die Bestimmungen des Chrom- und Fluorgehalts sowie der Dichte lieferten folgende Werte:

	1. Präparat	2. Präparat	berechnet	ρ (g/cm ³)
% Cr:	24,3	24,4	24,36	pyk: 3,96
% F:	35,3	35,6	35,60	rö: 3,966

I. 8. CsCrF₄

Diese ebenfalls von d e K o z a k bereits beschriebene und auf ihr Schmelzverhalten untersuchte (18, 37) Verbindung konnte nach zehnstündigem Erhitzen von CsBF₄ oder CsF und CrF₃ auf 600° im Hochvakuum als olivgrünes Pulver erhalten werden. Eine von CsHF₂/CrF₃ ausgehende

Präparationsweise analog zu KCrF_4 und RbCrF_4 hatte sich nicht bewährt, da diese Mischung stets aus dem Reaktionsgefäß herauskroch und ein inhomogenes Produkt anfiel. Das linienreiche Röntgendiffraktogramm von CsCrF_4 läßt sich hexagonal mit den Gitterkonstanten

$$a = 9,650 \text{ (3) } \text{\AA}, c = 3,857 \text{ (2) } \text{\AA}, c/a = 0,40_0$$

indizieren und stimmt bis auf den Faktor 2 in der c-Achse gut mit den Werten von de Kozak (37) überein:

$$a = 9,63 \text{ } \text{\AA}, c = 7,70 \text{ } \text{\AA}.$$

Die Verdoppelung der Zelle in der c-Richtung beruht bei de Kozak alleine auf einer bei $d = 2,616 \text{ } \text{\AA}$ beobachteten und mit "sehr schwach" bezeichneten Linie (301). Die von Wall (63) vorgeschlagene Zelle mit der ebenfalls gegenüber de Kozak (37) halbierten c-Gitterkonstanten, jedoch der orthohexagonalen Aufstellung (orthorhombische Indizierung, $b_{\text{orth}} = a_{\text{hex}} \cdot \sqrt{3}/2$)

$$a = 9,65_5 \text{ } \text{\AA}, b = 8,35_8 \text{ } \text{\AA}, c = 3,86_0 \text{ } \text{\AA}$$

beruht auf der Beobachtung zweier schwacher Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm von CsCrF_4 . Diese konnten aber inzwischen eindeutig als von Cs_3CrF_6 herrührend erkannt werden, das bei der beschriebenen Präparationsweise immer in kleinen Mengen mit entsteht.

Spätere Einkristalluntersuchungen an CsCrF_4 bestätigten mittels Drehkristallaufnahmen um $[001]$ den Wert $c = 3,68 \text{ } \text{\AA}$ und lieferten damit einen wesentlichen Hinweis auf die Struktur der Verbindung: Die c-Achse entspricht zwei Cr - F -Abständen und läßt auf das Vorliegen trans-eckenverknüpfter Oktaeder in der z-Richtung schließen.

Die Chrom- und Fluorbestimmungen bestätigten die 1:1-Zusammensetzung CsCrF_4 ; die pyknometrische Dichte wurde an einem röntgenreinen Präparat gemessen:

	1. Präparat	2. Präparat	berechnet	ρ (g/cm ³)
% Cr:	20,0	19,9	19,94	pyk: 4,18
% F:	29,1	29,1	29,13	rö: 4,177

I. 9. TlCrF₄

Diese Verbindung konnte im Widerspruch zu den Angaben de K o z a k s (37) direkt aus TlF und CrF₃, und zwar durch 14-tägiges Tempern bei 400° in einer zugeschweißten Platinampulle gewonnen werden. Das ockergrüne, dichte Pulver lieferte ein untergrundarmes Röntgendiffraktogramm, das keine Interferenzen von CrF₃ oder Tl₃CrF₆ erkennen ließ. Die tetragonale Indizierung mit

$$a = 7,411 (5) \text{ \AA}, c = 12,905 (11) \text{ \AA}, c/a = 1,73_8$$

stimmt noch befriedigend mit den Werten von de K o z a k s (37) überein:

$$a = 7,38 \text{ \AA}, c = 12,87 \text{ \AA}.$$

Das Diffraktogramm ist im Vergleich zu RbCrF₄ (I) linienreicher, und eine Reihe von Reflexen, für die sich dann nur ungeradzahlige l-Werte ergeben, macht es erforderlich, daß die Gitterkonstante in c-Richtung gegenüber RbCrF₄ verdoppelt werden muß.

Eine recht aufwendige Präparationsweise besteht darin, die stöchiometrische TlF/CrF₃-Mischung in einer Hydrothermalapparatur zu tempern. Die Ausgangskomponenten werden in einer zugeschweißten Goldampulle ohne Zugabe von Wasser drei Tage bei einem äußeren Gegendruck von 2 kB und einer Temperatur von 350° gehalten und liefern bei erheblich verkürzter Reaktionszeit ein sehr reines Produkt. Die Analysenwerte von TlCrF₄ waren:

	1. Präparat	2. Präparat	berechnet	(g/cm ³)
% Cr:	15,9	15,7	15,64	pyk: 6,21 (37)
% F:	23,2	22,7	22,87	rö: 6,229
% Tl:		62,1	61,49	
		100,5	100,00	

I. 10. NH₄CrF₄

Der Versuch, diese Verbindung darzustellen und eindeutig zu identifizieren, war in mehrfacher Hinsicht interessant: Einerseits wurde die Verbindung NH₄CrF₄ in der Literatur bisher nicht erwähnt - es würde sich also um eine erstmalige Darstellung handeln. Andererseits stellte sich die Frage, welche Elementarzelle und Symmetrie die neue Verbindung innerhalb der Reihe der übrigen bekannten ACrF₄-Beispiele aufweisen würde.

Der Ionenradius von NH₄⁺ wird mit 1,43 Å angegeben (24) (nach S h a n n o n (54) für N³⁻ (KZ = 4) 1,46 Å) und liegt somit im Bereich der K⁺-Radien von 1,38, 1,46 bzw. 1,51 Å für die K⁺-Koordinationszahlen 6, 7 und 8 (54). Nimmt man für das Ammoniumion einen etwas größeren Radienwert an, der einer sicherlich höheren Koordination als 4 angepaßt ist, so nähert sich der NH₄⁺-Radius den Werten von Rb⁺ und Tl⁺ (KZ = jeweils 8) von 1,61 bzw. 1,59 Å (54). Tatsächlich ist das Molvolumen von ternären Ammoniumfluoriden meist sogar noch größer als das der entsprechenden Rubidiumverbindungen, so daß gilt:

$$r_{\text{NH}_4^+} \gtrsim r_{\text{Rb}^+}.$$

Nach diesen Überlegungen wäre eine strukturelle Beziehung zu RbCrF₄ bzw. TlCrF₄ eher zu erwarten als zur hexagonalen KCrF₄-Zelle.

Während die Ammoniumfluorochromate (NH₄)₃CrF₆ (47, 58, 59) und (NH₄)₂CrF₅·H₂O (58, 59) aus wäßrigen Lösungen von

$\text{NH}_4\text{F}/\text{Cr}^{3+}/\text{F}^-$ leicht in reiner Form zugänglich sind, ist die Bildung des Tetrafluorochromats NH_4CrF_4 auf diesem Wege offenbar nicht möglich. Auf Versuche, nach P a u - l i n g (48) mit $\text{NH}_4\text{F}/\text{CrCl}_3$ -Lösungen zu arbeiten, wurde verzichtet.

Auch differentialthermogravimetrisch verfolgte thermolytische Abbaureaktionen von $(\text{NH}_4)_3\text{M(III)F}_6$ -Beispielen (15) lieferten keinen Hinweis auf die Existenz einer 1:1-Zusammensetzung NH_4CrF_4 als Zwischenstufe der Gesamtreaktion:



im Gegensatz zu anderen Fällen, wo ein intermediär gebildetes Produkt $\text{NH}_4\text{M(III)F}_4$ nachgewiesen werden konnte (15). Der Versuch, NH_4CrF_4 zu synthetisieren, konnte sich nicht auf die bei der Darstellung der übrigen Verbindungen ACrF_4 verwendeten experimentellen Mittel beschränken. Infolge der hohen Flüchtigkeit des Ammoniumfluorids NH_4F , das bereits bei 140° sublimiert (24), schied das Tempern unter Argon im offenen Tiegel ohnehin aus. Aber auch das bei der Darstellung von TlCrF_4 angewandte Ampullenverfahren unter Normaldruck erschien zu riskant, und so wurden Versuche in einer Hydrothermalapparatur ins Auge gefaßt.

Hierzu wurden jeweils die innig verriebenen Ausgangskomponenten in eine Goldampulle eingefüllt, die dann verschweißt und in ein Autoklavengefäß eingebracht wurde. Der Autoklav konnte nach dem Verschließen von außen mit Wasser bis zu einem Überdruck von 2 kBar beschickt und in einen Regellofen gelegt werden, dessen Maximaltemperaturen bis zu 500° gewählt werden konnten. Die eingesetzten Substanzmengen beliefen sich in der Regel auf ca. 200 mg. Zunächst wurde versucht, NH_4CrF_4 aus einer 1:1-Mischung von NH_4F und CrF_3 unter Zugabe von 50 - 100 μl Wasser bei 2 kBar hydrothermale Druck und 350° während einer Reaktionszeit von drei Tagen zu erhalten. Das feuchte, dunkelgrüne Reaktionsprodukt ergab nach Trocknen bei 150° im Trockenschrank ein leicht zu zerreibendes, blaßgrünes Pulver ohne die geringsten Anzeichen einer Kristallisation. In den

Röntgendiffraktogrammen konnten Interferenzen von CrF_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$ eindeutig indiziert werden. Die übrigen und in der Regel stärkeren Reflexe bildeten ein Muster, wie es von Pulver- RbCrF_4 (I) und $-\text{TlCrF}_4$ her bekannt ist (32, 37) und das mit den tetragonalen Gitterkonstanten

$$a = 3,716 \text{ (1) } \text{\AA}, c = 6,504 \text{ (1) } \text{\AA}, c/a = 1,75$$

vollständig zu indizieren war. Nach diesem ersten Hinweis auf die Existenz der Verbindung NH_4CrF_4 wurden nun Versuche gemacht, ein röntgenreines Pulverpräparat zu erhalten. Variation von zugegebener Wassermenge, Reaktionstemperatur und -dauer brachten allerdings keinen Erfolg, sondern verschlechterten eher noch die Ausbeute an gewünschtem 1:1-Produkt.

Anders als bei der Darstellung aus wässrigen Lösungen, lieferten der Kontrolle halber durchgeführte Ansätze mit 2:1- und 3:1- $\text{NH}_4\text{F}/\text{CrF}_3$ -Mischungen unter den beschriebenen Bedingungen keine reinen Produkte $(\text{NH}_4)_2\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$, sondern Phasengemische, in denen jeweils das der Ausgangsmischung entsprechende Produkt den Hauptanteil darstellte.

Die Bildung des unerwünschten $(\text{NH}_4)_2\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$, dessen Rubidium- (47) und Thalliumanaloga (50) ebenfalls bekannt sind, konnte am leichtesten dadurch unterdrückt werden, daß kein Wasser zur Mischung der binären Komponenten gegeben wurde. Folglich wurden die nächsten Versuche bei grundsätzlich unveränderten Reaktionsbedingungen nur von einer Trockenmischung NH_4F und CrF_3 im äquimolaren Verhältnis ausgehend angesetzt.

Das nun entstandene, nach Trocknen bei 150° im Trockenschrank homogene, leicht zu zerreibende blaßgrüne Pulver lieferte ein untergrundarmes, lückenlos mit den oben angeführten Gitterkonstanten indizierbares Röntgendiffraktogramm. Das röntgenreine Pulver wurde mittels quantitativer Gesamtanalyse eindeutig als NH_4CrF_4 identifiziert. Tabelle 3 enthält das Röntgenpulverdiffraktogramm und die Analysen-

Tabelle 3:

NH_4CrF_4 : Röntgenpulverdiffraktogramm, $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung
($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

Tetragonal: $a = 3,716 (1) \text{ \AA}$, $c = 6,504 (1) \text{ \AA}$, $c/a = 1,75_0$
 $V = 89,811 \text{ \AA}^3$, $MG = 146,029 \text{ g/Mol}$,
 $\rho_{\text{pyk}} = 2,70 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{rö}} = 2,69_9 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$

$100I/I_0$	$2\theta_0 (^\circ)$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
100	13,59	0,0140	0,0140	6,504	001
36	23,94	430	430	3,716	100
26	27,42	562	562	252	002
33	27,64	571	571	227	101
13	34,12	861	861	2,627	110
11	41,66	1264	1264	168	003
12	48,62	1695	1695	1,873	103
11	49,02	1721	1721	858	200
4	51,12	1862	1862	787	201
2	54,92	2126	2125	672	113
7	55,28	2152	2152	662	210
4	56,60	2248	2248	626	004
9	57,22	2293	2292	610	211
2	62,34	2679	2678	489	104
1	62,80	2715	2714	480	212
3	66,24	2985	2986	411	203
2	67,78	3109	3108	383	114
2	71,54	3417	3416	319	213
5	71,86	3443	3443	314	220
2	78,10	3969	3969	224	204

NH_4CrF_4 : Quantitative Gesamtanalyse:

Ion	% gef.	% ber.	(Verfahren)
N^{3-}	9,3 ₁	9,59	(CHN-Routine)
H^+	2,6 ₇	2,76	(CHN-Routine)
Cr^{3+}	35,2 ₂	35,60	alkalischer Oxidationsaufschluß, jodometrische Cr(VI)-Titration
F^-	52,4	52,05	(Seel (52) nach Aufschluß)
	99,6	100,00	

ergebnisse von NH_4CrF_4 .

Das Röntgendiffraktogramm lieferte keinen Hinweis auf eine Verdoppelung der a-Achse, wie es bei RbCrF_4 (I) und TlCrF_4 der Fall ist. Somit entspricht die für NH_4CrF_4 gefundene Elementarzelle der von TlAlF_4 (14) mit nur einer Formeleinheit Inhalt bei einer Röntgendichte von:

$$\rho_{\text{rö}} = 2,699 \text{ g/cm}^3.$$

Die pyknometrisch als arithmetisches Mittel von neun Meßwerten bestimmte Dichte von

$$\rho_{\text{pyk}} = 2,70 \text{ g/cm}^3$$

stimmt mit der theoretisch berechneten Dichte ausgezeichnet überein.

I. 10. a Thermische Zersetzungsdaten von NH_4CrF_4

Während alle bislang bekannten Verbindungen der Zusammensetzung ACrF_4 (A = Na, K, Rb, Cs, Tl) bei Temperaturen oberhalb von 800° inkongruent schmelzen bzw. sich durch peritektische Reaktion zersetzen (18, 36, 37), sollte sich NH_4CrF_4 infolge der hohen Flüchtigkeit der Ammoniumkomponente bereits bei weitaus niedrigeren Temperaturen thermisch spalten lassen, wobei CrF_3 und NH_4F sowie dessen Folgeprodukte entstehen. Die Tatsache, daß B u k o v e c (15) beim thermolytischen Abbau von Ammoniumhexafluorochromat $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$, der bei ca. 380° seinen Höhepunkt erreicht, außer den binären Komponenten keine Anzeichen für intermediäre Verbindungen findet, läßt für die Thermolyse von NH_4CrF_4 relativ niedrige Temperaturen erwarten. In einem ersten Versuch wurde die Zersetzung von NH_4CrF_4 an der Luft in einem Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen verfolgt. Ab 420° begann eine merkliche Zersetzung der Substanz, die zwischen 450 und 460° ihren Höhepunkt erreichte.

Sie machte sich durch Unruhe in der Probe durch herausdampfende Gase sowie Trübung des Glasröhrchens infolge von Ätzung durch HF bemerkbar und konnte anhand der Färbung von Indikatorpapier durch ausströmendes Ammoniak sichtbar gemacht werden.

Die Verfolgung der thermolytischen Spaltung von NH_4CrF_4 mittels einer Hochtemperatur-Guinierkamera ergab 420° für den Beginn, 440° für den Höhepunkt und 460° für das Ende der Zersetzung. Dabei ist es fraglich, ob der stärkste Reflex von CrF_3 tatsächlich zu beobachten ist oder aber diese Linie dem eindeutig identifizierten Cr_2O_3 zuzurechnen ist. Sicher ist jedenfalls, daß bei 500° alles zunächst gebildete CrF_3 vollständig zu Cr_2O_3 hydrolysiert ist.

Der bei einer linearen Aufheizgeschwindigkeit von $20^\circ/\text{h}$ und einem konstanten Vorschub von 2 mm/h mit Kupferstrahlung ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) belichtete Guinier-Film ist in Abbildung 5 nachgezeichnet.

Schließlich wurde die thermolytische Zersetzung von NH_4CrF_4 thermogravimetrisch, differentialthermogravimetrisch und differentialthermoanalytisch verfolgt. Hierzu wurde eine Apparatur "Thermoanalyzer" mit Thermowaage der Firma Mettler verwendet. Die Probeneinwaage betrug $75,8 \text{ mg}$, die lineare Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit $4^\circ/\text{min}$. Die Apparatur wurde zu Beginn mehrmals evakuiert und mit Helium geflutet; der gesamte Versuch wurde in einer Heliumatmosphäre durchgeführt.

Die Probe wurde auf 1000° geheizt und danach noch je dreimal auf 500° abgekühlt und wiederum auf 1000° geheizt. Abbildung 6 zeigt die resultierenden TG-, DTG- und DTA-Kurven.

Die Zersetzung von NH_4CrF_4 zu CrF_3 und NH_4F verläuft endotherm. Sie beginnt bei $390 \pm 10^\circ$ und erreicht bei $470 \pm 5^\circ$ ihren Höhepunkt mit einer Gewichtsänderung von $\frac{\delta m}{\delta t} = 1,4 \text{ mg/min}$ ($\hat{=} 2\%$ der Einwaage). Das Ende der Zersetzung ist nicht eindeutig zu ermitteln: Die TG- und DTG-Kurven verlaufen erst ab 705° wieder parallel zur Abszisse

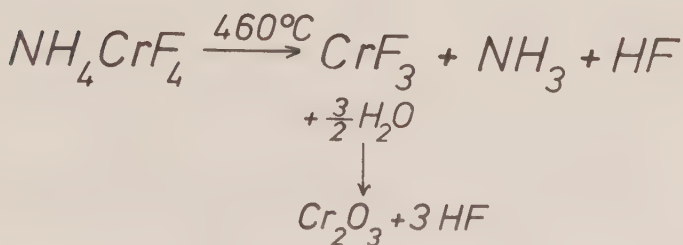
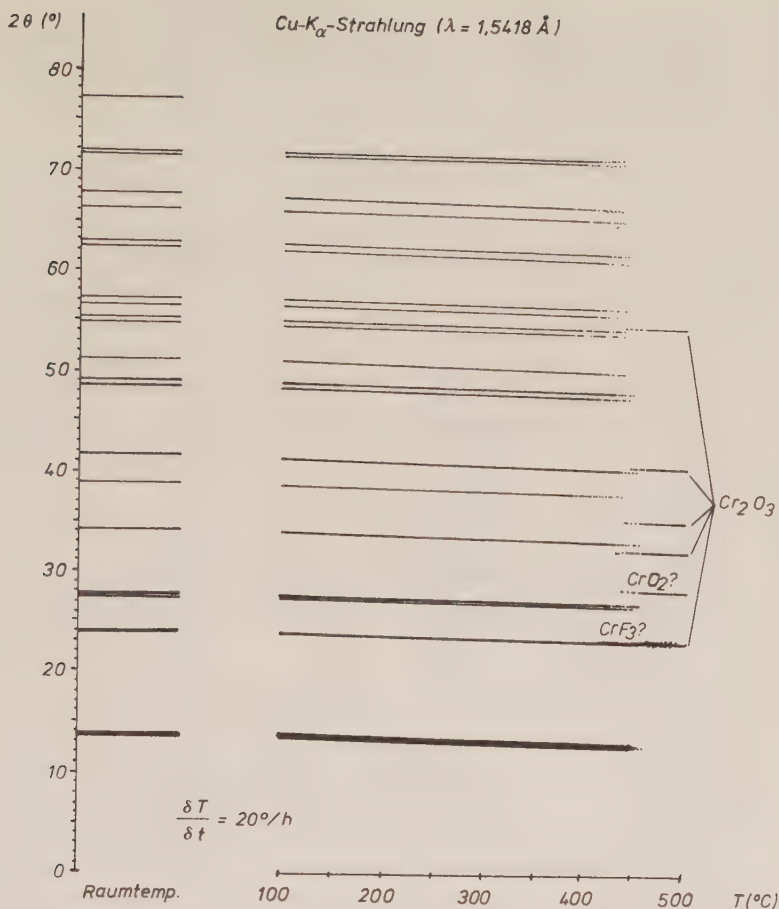


Abb. 5: Guinieraufnahme der Thermolyse von NH_4CrF_4

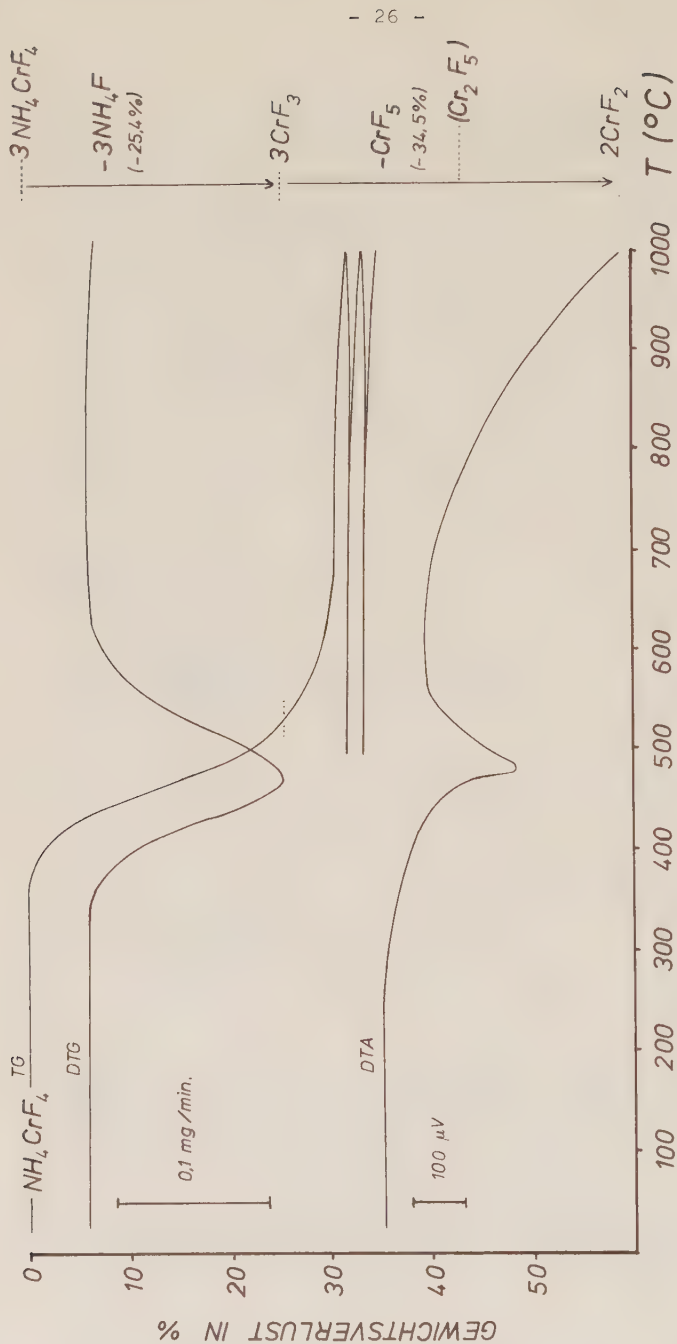
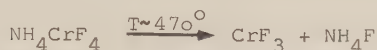


Abb. 6: Thermogravimetrische, differenzthermogravimetrische und differenzthermo-
 analytische Zersetzungskurven von NH_4CrF_4 , Heliumatmosphäre,
 Einwäge 75,8 mg, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit 4°/min.

($\frac{\delta m}{\delta T} = 0$), jedoch liegt bei dieser Temperatur ein Gesamtgewichtsverlust von 23 mg vor, der um 4 mg höher liegt ($\hat{=}$ ~20 %), als theoretisch ermittelt:



$$\Delta_m = \frac{\text{Einwaage} \cdot \text{MG}_{(\text{NH}_4\text{F})}}{\text{MG}_{(\text{NH}_4\text{CrF}_4)}} = 75,8 \cdot \frac{37,038}{146,029} \text{ mg} = 19,2 \text{ mg.}$$

Das Zersetzungsprodukt wurde später geröntgt und zeigte erwartungsgemäß die Interferenzen von CrF_3 , die gewöhnlich im Röntgenpulverdiffraktogramm des reinen Trifluorids beobachtet werden. Daneben konnten aber auch noch zwei weitere Phasen - Cr_2O_3 und Cr_2F_5 - eindeutig identifiziert werden. Es ist anzunehmen, daß trotz des mehrfach durchgeführten Evakuierens und Flutens mit Helium sich noch Spuren von Feuchtigkeit in der Apparatur befanden, die das entstehende CrF_3 teilweise hydrolysierten:



Die nach der Zersetzung von NH_4CrF_4 sich bis 700° stetig fortsetzende Gewichtsminde- rung wäre demnach durch diese Reaktion hervorgerufen.

Beim weiteren Hochheizen und Abkühlen verringerte sich die Gesamtmasse der Probe um jeweils ca. 1 mg im Temperaturbereich von 800 bis 1000° . Dabei wurden folgende schwachen differenzthermoanalytischen Effekte registriert:

Aufheizen: 985° , endotherm;

Abkühlen: 985° , exotherm und

965° , (sehr schwach) endotherm.

Diese, in Abbildung 6 nicht eingezeichneten Peaks können durch die Anwesenheit von Cr(II) , das als Cr_2F_5 vorliegt,

erklärt werden. S t u r m (56) findet für ein System von 20 % CrF_2 und 80 % CrF_3 eine Temperatur von $979 \pm 6^\circ$ für den Übergang



Offenbar tritt die bei Temperaturen von über 1000° quantitativ verlaufende Reaktion



bereits zwischen 800 und 1000° in merklichem Maße ein, wobei das noch im Unterschub vorliegende CrF_2 mit CrF_3 unter Bildung von Cr_2F_5 reagiert, das neben CrF_3 auch im Röntgendiffraktogramm beobachtet wird:



Die Gesamtreaktion bei der Zersetzung von NH_4CrF_4 ohne Berücksichtigung der Hydrolyse von CrF_3 durch Feuchtigkeitsreste lautet demnach:



Die im Röntgendiffraktogramm des am Ende vorliegenden, hauptsächlich aus CrF_3 bestehenden Produktes beobachteten stärksten Reflexe von Cr_2O_3 und Cr_2F_5 wurden mit Hilfe der ASTM-Kartei identifiziert. In Tabelle 4 sind die beobachteten den in der ASTM-Kartei angegebenen d-Werten gegenübergestellt sowie die Intensitätsverhältnisse $100I/I_0$ nach ASTM aufgeführt.

I. 10. b Strukturelle Untersuchungen an NH_4CrF_4

Die für NH_4CrF_4 ermittelten tetragonalen Gitterkonstanten ($a = 3,716 \text{ \AA}$, $c = 6,504 \text{ \AA}$) deuten auf Isotypie mit

Tabelle 4:

Identifizierung von Cr_2O_3 und Cr_2F_5 nach der ASTM-Kartei

Cr_2F_5 (Karte Nr. 21-853A)			Cr_2O_3 (Karte Nr. 6-0504)		
$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{ASTM}}(\text{\AA})$	$\frac{100I}{I_0}$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{ASTM}}(\text{\AA})$	$\frac{100I}{I_0}$
3,76	3,77	100	' CrF_3 , ⁺	3,633	74
3,36	3,357	73	2,654	2,666	100
3,220	3,213	77	2,485	2,480	96
3,079	3,075	37	' CrF_3 , ⁺	2,176	38
			1,813	1,816	39
			1,676	1,672	90
			+) Reflex unter CrF_3 -Interferenz verborgen		

der bereits erwähnten Struktur von TlAlF_4 ($a = 3,61 \text{ \AA}$, $c = 6,38 \text{ \AA}$ (14), s. Abb. 1, S. 4) hin. Da von allen ACrF_4 -Beispielen, die eine TlAlF_4 -Ähnlichkeit erkennen lassen, nur NH_4CrF_4 keine Achsenverdoppelungen aufweist und ein Röntgendiffraktogramm ohne mehrfach indizierbare Reflexe liefert, war es hier sinnvoller als bei RbCrF_4 (I) oder TlCrF_4 , die vermutete Isotypie mit TlAlF_4 mit Hilfe von Intensitätsdaten zu überprüfen.

Mangels brauchbarer Einkristalle mußte auf an Pulvern gemessene Intensitäten zurückgegriffen werden. Zu dieser Messung wurde gut gepulvertes NH_4CrF_4 möglichst locker in die Vertiefung des Probenhalters des Röntgenpulverdiffraktometers gestreut und mit einem Plättchen plangedrückt. Dabei wurde vermieden, die Substanz festzureiben, um eine Orientierung der Körnchen möglichst zu verhindern und Textureffekte, die Pulverintensitäten stark verfälschen können, gering zu halten.

Die Intensitäten von 20 Reflexen hkl wurden unter Verwendung von Kupferstrahlung ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) mit einem Zählrohrgoniometer der Firma Philips gemessen. Hierzu wurden das Zählrohr auf den Winkelwert der maximalen Zählrate eines Reflexes eingestellt, 20 Sekunden Zählzeit vorgegeben und als Reflexintensität I der Mittelwert zweier aufeinanderfolgender und um weniger als 5 % voneinander abweichender Impulszahlungen I_1 und I_2 ermittelt. Der Untergrund U^+ bzw. U^- wurde um $\Delta 2\theta = \pm 1^\circ$ rechts und links des jeweiligen Reflexes gemessen und von der Bruttointensität subtrahiert:

$$I_{\text{net}} = \frac{I_1 + I_2}{2} (\text{je } 20 \text{ s}) - U^+(10 \text{ s}) - U^-(10 \text{ s}).$$

Nach Division durch die Flächenhäufigkeitsfaktoren stand ein Datensatz von 20 Reflexen hkl zur Verfügung, der auf einer Rechenanlage IBM 370/145 mit dem X-RAY-70-Programmsystem (55a) zunächst durch eine Lorentz-Polarisations-Korrektur nach

$$F_o = \sqrt{I_{\text{net}} \cdot LP^{-1}}$$

in relative beobachtete Strukturfaktoren F_o überführt wurde.

Das von der TlAlF_4 -Struktur übernommene trial-Modell für die Berechnung der Strukturfaktoren $|F_c|$ benutzt die folgenden vier Atomlagen der Raumgruppe $P4/\text{mmm}$ (Nr. 123):

		x	y	z
N(H)_4	1a	o	o	o
Cr	1d	1/2	1/2	1/2
F1	2e	o	1/2	1/2
		1/2	o	
F2	2h	1/2	1/2	$z/\bar{z}$

Es weist neben den freien Temperaturfaktoren B_1 aller

Atome nur den z-Wert der 2h-Position als variablen Ortsparameter auf. In den Rechnungen wurde zur Vereinfachung das Ammoniumkation NH_4^+ als ein einheitliches Atom A^+ behandelt und die Anordnung der vier Protonen vernachlässigt. Der Atomformfaktor f_1 für das Ammoniumkation wurde als Summe der Atomformfaktoren von einem N^+ (57) und vier H^0 (27) beim jeweiligen $\sin\theta/\lambda$ ermittelt. Spätere Rechnungen mit den von Webb für NH_4^+ veröffentlichten (68) Atomformfaktoren lieferten schlechtere Resultate als nach diesem Verfahren. Für Chrom^{3+} und Fluor^- wurden die von Cromer und Waber angegebenen Atomformfaktoren (19) verwendet. Entsprechend einem Zellinhalt von 71 Elektronen wurden die berechneten Strukturformfaktoren auf $F_{000} = 71$ normiert.

Für den einzigen zu verfeinernden z-Parameter (2h) wurde als trial-Wert 0,21 von der TlAlF_4 -Struktur übernommen; die Temperaturfaktoren wurden in Anlehnung an die Ergebnisse der isotropen Verfeinerung der CsCrF_4 -Struktur gewählt:

$\text{NH}_4 - B = 1,35$; $\text{Cr} - B = 0,43$; $F1/F2 - B = 1,012$.

Dieses trial-Modell lieferte nach der Summenangleichung der beobachteten an die berechneten Strukturformfaktoren (= Verfeinerung des Skalenfaktors SCALE) bereits einen R-Wert von 20 %, der nach Freigabe aller zu verfeinernden Parameter auf $R = 12,2$ % und $R_w = 14,7$ % sank. Die konventionellen (R) und gewichteten (R_w) Zuverlässigkeitsfaktoren sind folgendermaßen definiert:

$$R = \frac{\sum (|F_O| - |F_C|)}{\sum |F_O|} ; \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_O| - |F_C|)^2}{\sum w F_O^2}}$$

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der isotropen Lage- und Temperaturparameterverfeinerung, eine Gegenüberstellung beobachteter und berechneter Strukturformfaktoren F_O und $|F_C|$ sowie eine Aufstellung der interatomaren Abstände und Winkel.

Tabelle 5:

NH_4CrF_4 : Ergebnisse der Röntgenpulveruntersuchungen

$a = 3,716$ (1) Å, $b = a$ (tetr.), $c = 6,504$ (1) Å, $c/a = 1,75$, $Z = 1$, $F_{000} = 71$,
 Raumgruppe des Strukturvorschlags: $P4_3$ /mmm (Nr. 123, ThAlF_4 -Typ)
 $\rho_{\text{rö}} = 2,69$ g/cm³, $\rho_{\text{pyk}} = 2,70$ g/cm³, $R = 12,2$ %, $R_w = 14,7$ %.

Atomlageparameter und Temperaturfaktoren:

Atom	Pos.	x	y	z	B_{isotrop}
N(H ₄)	1a	0	0	0	3,81
Cr	1d	0,5	0,5	0,5	2,03
F1	2e	0	0,5	0,5	5,58
F2	2h	0,5	0,5	0,208 1,0	8,59

2e: 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2.

2h: 1/2, 1/2, z; 1/2, 1/2, $\bar{z}$.

Interatomare Abstände und Winkel:

Cr - F1 4x 1,858 Å N - F1 8x 3,745 Å

Cr - F2 2x 1,898 Å N - F2 8x 2,956 Å

Mittelwert: 1,871 Å Koordinationszahl 8

F - Cr - F 12x 90° und 3x 180°

Beobachtete und gemessene F_{hkl}

h	k	l	F_o	$ F_c $
1	0	0	21.99	25.71
2	0	0	26.42	31.37
1	1	0	19.48	21.25
2	1	0	17.13	14.48
2	2	0	19.37	17.57
0	0	1	28.84	24.73
1	0	1	17.13	21.46
2	0	1	11.78	15.81
2	1	1	30.32	27.61
0	0	2	30.32	27.61
2	1	2	5.32	5.75
0	0	3	31.72	26.28
1	0	3	19.47	21.99
2	0	3	13.18	15.14
2	1	3	8.68	6.69
2	1	3	12.60	13.23
0	0	4	27.07	23.56
1	0	4	9.44	10.68
2	0	4	13.33	14.20
1	1	4	11.06	9.50

Zunächst läßt sich sagen, daß bei einem isotropen R-Wert von 12,2 % nach Pulverdaten die Isotypie zwischen der Struktur von NH_4CrF_4 und dem TlAlF_4 -Grundtyp als grundsätzlich belegt anzusehen ist. Aus der Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren F_o und $|F_c|$ ist zu ersehen, daß alle vier 001-Reflexe stärker beobachtet als berechnet sind, was einer Textur zuzuschreiben sein dürfte. Bei Schichtstrukturen wie dem TlAlF_4 und verwandten Beispielen sind Kristallwachstum und Spaltbarkeit längs der Schichtebenen bevorzugt - im Falle der tetragonalen Schichtstrukturen längs der a- und b-Achsen. So entstehen blättchenförmige Kristallite, die auch in Pulvern zur Orientierung parallel zur Oberfläche neigen. Infolgedessen ist auch die Verteilung im Probenhalter bei der Röntgenpulveraufnahme nicht mehr als ideal statistisch anzusehen. Eine überproportionale Häufigkeit von (001)-Orientierungen parallel zur Oberfläche würde zur Intensitätserhöhung der 001-Reflexe beitragen. Allerdings erlaubt die begrenzte Genauigkeit des gewählten Meßverfahrens hier keine weitergehenden Schlüsse.

Der einzige freie Lageparameter (z von F2 (2h)) ist zu einem numerisch vernünftigen Wert verfeinert worden; auch dies spricht für die grundsätzliche Richtigkeit der erzielten Ergebnisse. Hingegen sind die Temperaturfaktoren aller Atome recht hoch, was zum Teil, ebenso wie die relativ hohe Standardabweichung des z_{F2} -Wertes, auf gewisse Mängel des Datensatzes hinsichtlich Zahl der Reflexe und Zuverlässigkeit der Intensitätsmessung zurückzuführen sein dürfte.

Ein anderer Grund für die insbesondere bei den Anionen sehr hohen Temperaturfaktoren gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man die interatomaren Abstände und Winkel betrachtet (s. Tab. 5): Das für NH_4CrF_4 angewandte Modell der TlAlF_4 -Struktur geht vom Vorliegen linear verbrückter Oktaeder aus. Nun steht es aber im Widerspruch zu anschaulichen Überlegungen bezüglich elektrostatischer Kräfte sowie zu Ergebnissen von zahlreichen Strukturuntersuchun-

gen, daß ein Kation - Anion -Abstand zu einem endständigen Liganden größer als zu einem verbrückenden sein sollte. Dies wäre jedoch nach den für NH_4CrF_4 gefundenen Parametern der Fall. Während der unter $1,9 \text{ \AA}$ liegende und durch den z-Parameter des F2-Atoms bestimmte Abstand Cr - F2 (endständig) gut mit vergleichbaren Werten anderer Chrom(III)fluorverbindungen übereinstimmt, liegt der Abstand von $1,858 \text{ \AA}$ für Cr - F1 (verbrückend) deutlich unter dem sonst üblichen Wert von über $1,9 \text{ \AA}$. Der fragliche Abstand hängt nach dem vorgegebenen Modell nur von der - präzise bestimmten - a-Gitterkonstanten ab ($r_{\text{Cr} - \text{F1}} = a/2$), könnte aber dadurch länger werden, daß die Oktaeder nicht mehr linear, sondern unter Winklung der Cr - F - Cr -Verbindungsachse verbrückt sind. Dies wäre jedoch ohne Vergrößerung der Zelle in der (001)-Ebene nicht realisierbar.

Nachdem die Indizierung der Röntgenpulveraufnahme von NH_4CrF_4 keine Notwendigkeit zur Vergrößerung der Elementarzelle ergeben hatte, legen nun also gerade die nach der Intensitätsauswertung der Reflexe der kleinen Zelle erzielten Ergebnisse eine solche Vergrößerung nahe. Unterstützt wird eine derartige Annahme durch Literaturangaben über Einkristalluntersuchungen an NH_4FeF_4 (21), das nicht nur mit gegenüber NH_4CrF_4 verdoppelten a-Gitterkonstanten, sondern sogar im niedrigersymmetrischen orthorhombischen System (mit $a \approx b$) beschrieben wird. Aus Pulveraufnahmen läßt sich eine danach auch bei RbCrF_4 (I) und TlCrF_4 denkbare Symmetrierniedrigung allerdings nicht ableiten, solange nicht auch die genannte Achsen-gleichheit aufgehoben wird.

Da Reflexe hkl und khl, die in niedrigersymmetrischen tetragonalen und orthorhombischen Raumgruppen ungleiche Intensität besitzen ($F_{\text{hkl}} \neq F_{\text{klh}}$), in den Pulveraufnahmen von NH_4CrF_4 koinzidieren, bot sich für diese Verbindung nur noch eine Vergleichsrechnung mit der CsFeF_4 -Struktur an (9). Für CsFeF_4 wurde eine gegenüber dem TlAlF_4 -Typ (14) verdoppelte a-Achse, aber noch hohe tetragonale

Symmetrie (RG: $P4/nmm$, $F_{hkl} = F_{khl}$) gefunden (9). Auf der Basis eines $CsFeF_4$ -Modells mit gewinkelten Cr - F - Cr -Brücken ($\sim 165^\circ$) ließ sich aber für NH_4CrF_4 keine Verbesserung erzielen: Die R-Werte sanken nicht unter 15 %, und die vorgegebene Winkelung der Fluorbrücken wurde bei der Freigabe bis fast zur Linearität rückgängig gemacht. Dieses etwas unbefriedigende Ergebnis ist wohl auch damit zu erklären, daß keine Überstrukturreflexe ($h \neq 2n$, $k \neq 2n$) beobachtet werden und damit auch nicht zur Verfeinerung herangezogen werden konnten.

I. 10. c Ergebnisse und Perspektiven

Nach erfolgreicher Synthese eines reinen Pulverpräparats konnte die bislang nicht beschriebene Verbindung NH_4CrF_4 eindeutig identifiziert werden. Bei Temperaturen um 470° läßt sie sich spalten, wobei eine merkliche Zersetzung schon ab etwa 400° eintritt. Dies steht mit der Beobachtung von B u k o v e c (15) in Einklang, der beim thermischen Abbau von $(NH_4)_3CrF_6$ im Gegensatz zu anderen Ammoniumhexafluorometallaten(III) keinen Hinweis auf die Bildung eines 1:1-Produkts NH_4CrF_4 findet. Offenbar begünstigt, solange noch nicht alles $(NH_4)_3CrF_6$ verbraucht ist, bereits die Spaltung von NH_4CrF_4 - wenn es überhaupt intermediär entsteht.

Über die Ergebnisse einer an NH_4CrF_4 durchgeführten Messung der magnetischen Suszeptibilität zwischen Raum- und Flüssigheliumtemperatur wird im Abschnitt III. des allgemeinen Teils berichtet. Hier sei lediglich darauf hingewiesen, daß die Kurve der inversen molaren Suszeptibilität $1/X_m$ in Abhängigkeit von der Temperatur T denen von $RbCrF_4$ (I) und $TlCrF_4$ ähnelt, die bereits früher gemessen wurden (31, 32). Die aus den Gitterkonstanten von NH_4CrF_4 vermutete Ähnlichkeit mit dem $TlAlF_4$ -Strukturtyp (14) konnte bestätigt werden. Danach scheinen tatsächlich drei der Tetrafluorochromate(III), nämlich NH_4CrF_4 , $RbCrF_4$ (I) und

TlCrF_4 in Schichtstrukturen zu kristallisieren, die dem TlAlF_4 -Typ (14) sehr nahestehen.

Die angewandte Präparationstechnik der "trockenen" Hydrothermalsynthese ist sehr aufwendig und vereinigt den Nachteil kleiner Ansatzmengen mit dem Vorteil homogener Produkte. Möglicherweise können auf diesem Wege auch Hydraziniumverbindungen dargestellt werden. Die dem System $\text{NH}_4\text{F}/\text{CrF}_3$ analogen Verbindungen $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{CrF}_6$ ($\hat{=}$ $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$) und $\text{N}_2\text{H}_6\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$ ($\hat{=}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$) sind bereits näher untersucht worden (16) und präparativ leicht zugänglich. Die noch nicht beschriebene Verbindung $\text{N}_2\text{H}_5\text{CrF}_4$ wäre durchaus denkbar und evtl. auf ähnliche Weise darstellbar wie NH_4CrF_4 .

II. Züchtung von Einkristallen und Strukturuntersuchungen

II. 1. Allgemeines

Alle bekannten Verbindungen $ACrF_4$ außer NH_4CrF_4 , das sich bei ca. 470° zersetzt, schmelzen bei Temperaturen oberhalb 800° inkongruent ($A = K, Rb, Cs$) bzw. zersetzen sich durch peritektische Reaktion ($A = Na, Tl$) (18, 36, 37). Demnach existiert keine der genannten Verbindungen auch in der Schmelze, aus der sonst auf relativ leichtem Wege brauchbare Einkristalle unlöslicher Verbindungen zu erhalten sind. Dies macht die Ergebnisse zahlreicher Arbeiten (18, 36, 37, 63, 65, 66) verständlich, in denen unter anderem über erfolglose Versuche zur Züchtung von Einkristallen der verschiedensten $ACrF_4$ -Vertreter berichtet wird.

Wegen der noch ungeklärten Strukturverhältnisse bei den Tetrafluorochromaten(III) bestand jedoch großes Interesse, zumindest kleine, für röntgenographische Untersuchungen brauchbare Einkristalle herzustellen. So wurden Versuchsreihen zunächst am Beispiel der beiden Verbindungen $NaCrF_4$ und $CsCrF_4$ ins Auge gefaßt, wobei von folgenden Überlegungen ausgegangen wurde:

Nach Röntgenpulveruntersuchungen (s. Tab. 1, S. 5) weisen $NaCrF_4$ und $CsCrF_4$ die kleinsten Elementarzellen mit je vier bzw. drei Formeleinheiten Inhalt auf und lassen daher relativ einfach zu klärende Verhältnisse erwarten. Neben diesen Vorteil einer kleinen Zahl von Parametern, die zu bestimmen sind, tritt die Tatsache, daß bei $NaCrF_4$ wie bei $CsCrF_4$ keine Dimorphie vorzuliegen scheint. Deshalb sind im Gegensatz zu $KCrF_4$ und $RbCrF_4$ Schwierigkeiten - wie Unsicherheit über die Identität des Produktes oder Zerstörung gewachsener Kristalle durch Phasenumwandlungen - hier weniger zu befürchten.

In den in Abb. 7 auszugsweise wiedergegebenen und im Verlauf dieser Arbeit durch die neu aufgefundenen Verbindungen $K_7Cr_6F_{25}$ und $Cs_4Cr_5F_{19}$ ergänzten Phasendiagrammen

der binären Systeme $AF - CrF_3$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) (37) ist eine weitere Besonderheit zu erkennen, die für die Wahl von $NaCrF_4$ und $CsCrF_4$ spricht: Im System $NaF - CrF_3$ gibt es zwischen der 1:1-Zusammensetzung $NaCrF_4$ und CrF_3 keine weiteren Phasen mehr. Dies zeigen auch die Ergebnisse eigener Versuche, in Analogie zu den im System $NaF - NbO_2F$ bekannten Phasen $Na_2Nb_3O_6F_5$ und $Na_4Nb_5O_{10}F_9$ (17) die entsprechenden Chrom(III)verbindungen $Na_2Cr_3F_{11}$ und $Na_4Cr_5F_{19}$ darzustellen. Alle diese, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführten Versuche mißlingen. Sie führten nur zu Pulvergemischen, die nach Ausweis ihrer Röntgendiffraktogramme jeweils ausschließlich aus CrF_3 und $NaCrF_4$ bestanden. Das Fehlen von Verbindungen auf der chromreichen Seite des binären Systems $NaF - CrF_3$ ließ - ausgehend von einer 1:1-Mischung - eine quantitative Bildung von $NaCrF_4$ erwarten. Ähnliches trifft auch für $CsCrF_4$ zu, das auf der cäsiumreichen Seite des Systems $CsF - CrF_3$ zwischen der 1:1- ($CsCrF_4$) und der 3:1-Zusammensetzung (Cs_3CrF_6) keine weiteren Verbindungen aufweist, während bei $KCrF_4$ und $RbCrF_4$ als Nachbarphasen K_2CrF_5 (inzwischen auch $K_7Cr_6F_{25}$) bzw. $Rb_7Cr_6F_{25}$ noch bekannt waren. In allen drei genannten Systemen $AF - CrF_3$ ($A = K, Rb, Cs$) ist außerdem eine 2:5-Zusammensetzung $A_2Cr_5F_{17}$ bekannt, die jedoch fast so weit wie die 3:1-Verbindung von der Zusammensetzung $ACrF_4$ entfernt ist.

II. 2. Vorversuche

An nur einem einzigen Beispiel für die Zusammensetzung $ACrF_4$ gelang die Züchtung von brauchbaren Einkristallen aus der Schmelze auf einfachem Wege: $NaCrF_4$ konnte in Form dunkelgrüner, länglicher Blättchen und Nadelchen dargestellt werden. Hierzu wurde eine stöchiometrisch eingewogene NaF/CrF_3 -Mischung in eine Platinampulle gefüllt, die nach Trocknen bei 150° im Hochvakuum unter

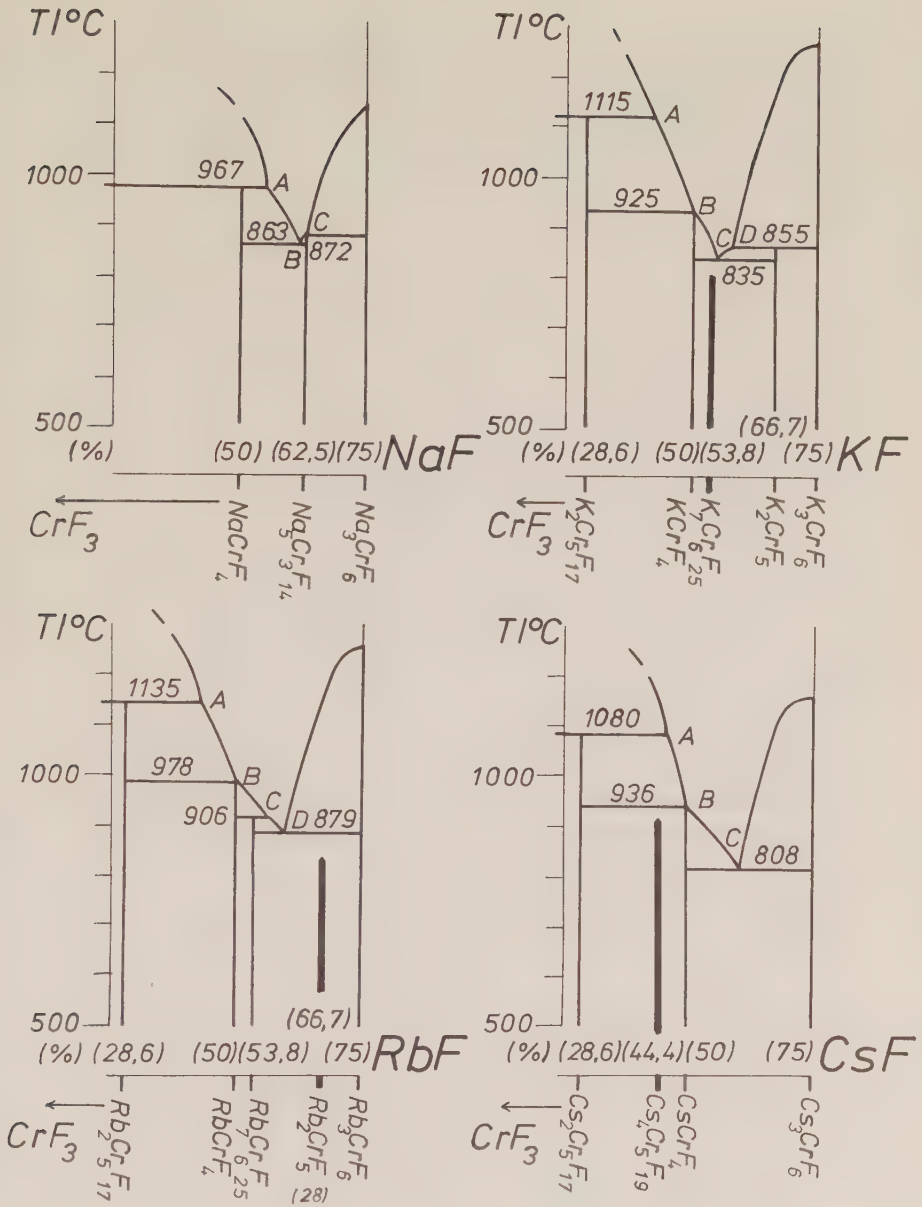


Abb. 7: Auszüge der Phasendiagramme AF/CrF₃ (37)

(A = Na, K, Rb, Cs)

Argon zugeschweißt wurde. Die Probe wurde in einem Simon-Müller-Ofen auf 1000° erhitzt und am nächsten Tag stufenweise in 20° -Intervallen mit jeweils zweistündiger Haltezeit auf 900° abgekühlt und dann auf Zimmertemperatur abgeschreckt.

Die übrigen Verbindungen ACrF_4 konnten auf entsprechende Weise ebensowenig wie durch langsames, lineares Abkühlen der Schmelze auf Temperaturen um 400° unter der peritektischen Temperatur in Form befriedigender Einkristalle erhalten werden. Es bildeten sich meist faserige Bündel aus kleinen, in ihrer Längsrichtung leicht spaltbaren Nadeln, deren Röntgenfilmaufnahmen stets mehrfach aufgespaltene Reflexe aufwiesen.

Zahlreiche, hauptsächlich an CsCrF_4 durchgeführte Versuche mit Fremdionenschmelzen (Chloride ein- und zwei- bzw. dreiwertiger Metalle), die von Temperaturen unterhalb des peritektischen Punktes des Produkts langsam bis zur Erstarrung der jeweiligen Chloridschmelze abgekühlt wurden, sind bereits näher beschrieben worden (32).

Lediglich Einkristalle von NaCrF_4 waren aus einer NaCl/CoCl_2 -Schmelze zugänglich; sie enthielten jedoch mittels Atomabsorption nachgewiesene Spuren von Kobalt. Aus RbF/CrF_3 - bzw. CsF/CrF_3 -Mischungen in RbCl/CoCl_2 bzw. CsCl/CoCl_2 -Schmelzen bildeten sich gut gewachsene Kristalle der Pyrochlore RbCoCrF_6 bzw. CsCoCrF_6 .

Unter Variation der Zusammensetzung derartiger Chloridschmelzen und der Darstellungsbedingungen fielen bei Ansätzen zur Darstellung von CsCrF_4 auch hexagonale, olivgrüne Blättchen an, deren Zusammensetzung nach quantitativer Gesamtanalyse $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ lautete. Dieses Resultat wurde noch durch eine Pulversynthese der neuen Verbindung aus $4 \text{ CsF} + 1 \text{ CoF}_2 + 4 \text{ CrF}_3$ und Vergleich der Röntgendiffraktogramme bestätigt.

Nach diesen Mißerfolgen bezüglich einer Synthese reiner ACrF_4 -Einkristalle aus Fremdionenschmelzen wurde wieder auf das Züchtungsverfahren aus Eigenschmelzen der jewei-

ligen Verbindungen zurückgegriffen. Als Ausgangsmaterial wurden zunächst die Pulverpräparate ACrF_4 , in späteren Versuchen zur Züchtung größerer Individuen auch vom 1:1-Verhältnis abweichende AF/CrF_3 -Mischungen in zugeschweißten Platinampullen eingesetzt.

II. 3. Apparatives

Die erfolglosen Versuche zur Züchtung von Einkristallen mit der in Abbildung 3 (S. 10) gezeigten Sinterapparaturließen erkennen, daß ohne genauere Kenntnis der Bedingungen von Höhe und Gradient der Temperatur am Ort der Probe befriedigende und reproduzierbare Resultate nicht zu erwarten waren. Die Möglichkeit einer Verbesserung der für Pulverpräparationen verwendeten Apparatur schied aus, da sich eine wünschenswerte Hebe- und Absenkvorrichtung für die Probe dort nicht ohne weiteres einbauen ließ. Stattdessen wurde eine geeignet erscheinende Apparatur, wie sie in Abbildung 8 schematisch dargestellt ist, neu entworfen und aufgebaut. Allerdings zeigten die später vorgenommenen Versuche, daß bei ortsfester Probe und unter Regelung der Ofentemperatur - bei jeweils minimaler Temperatur an der unteren Probenspitze - besser gewachsene Kristalle anfielen als nach Durchfahren des Temperaturprofils im Ofen bei konstanter Temperatur.

Der Ofen (s. Abb. 8) besitzt eine Widerstandsheizung aus Kanthaldraht und ist in vertikaler Anordnung auf einem Gestell befestigt. An beiden Enden des Schutzrohres aus Al_2O_3 befinden sich wassergekühlte Flansche und Durchführungen sowie Vorrichtungen für die Schutzgasversorgung. Im oberen Blindflansch sind die Durchführungen für das Thermoelement zur Kontrolle der Probertemperatur und die Halterung für den Korundtiegel, in den die Zuchtampulle aus Platin eingebracht wird, angebracht. Das Thermoelement und die Probenhalterung sind verschiebbar, so daß die Probe in jede gewünschte Position im Ofen ge-

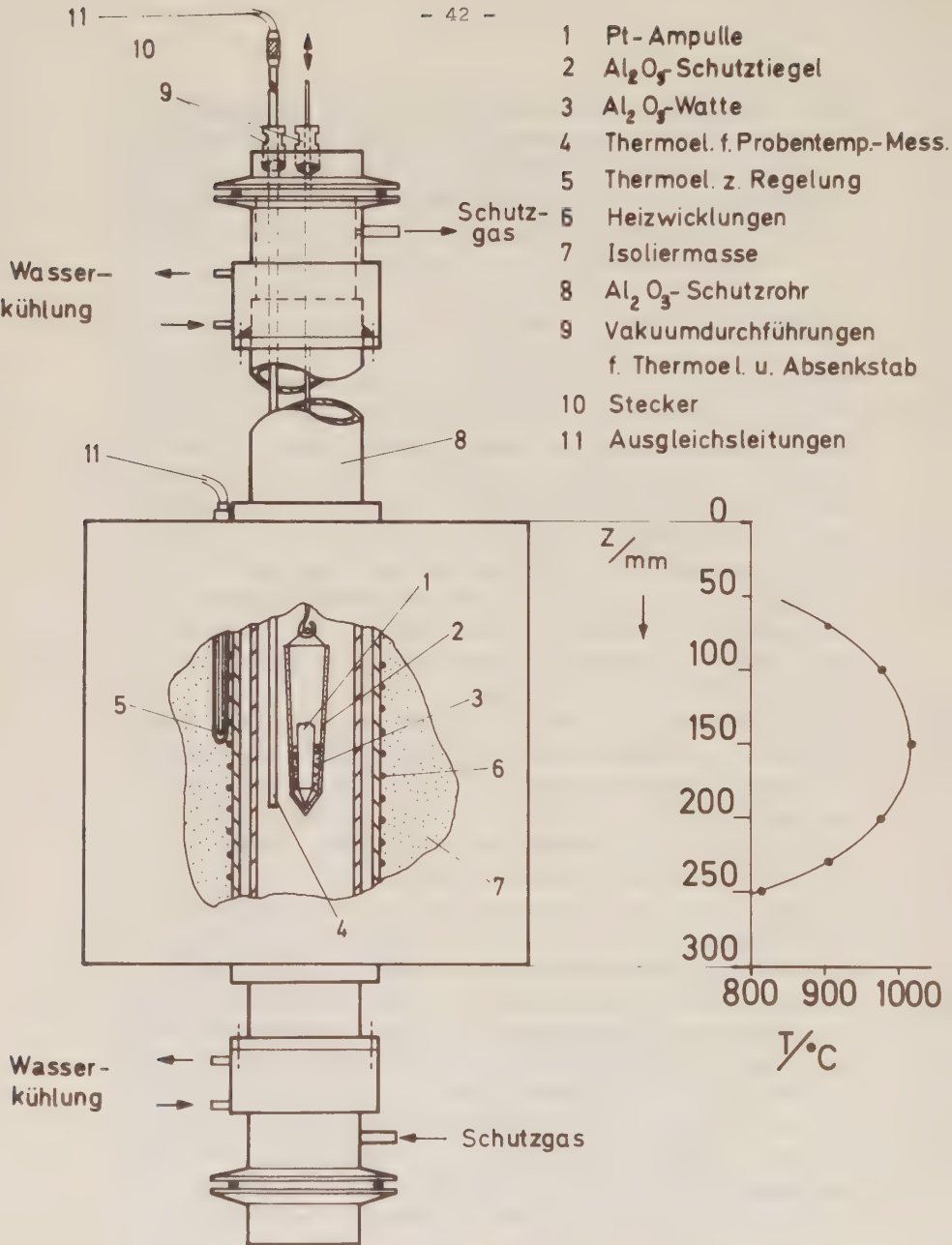


Abb. 8: Schem. Aufbau der verwendeten Kristallzuchtanlage

bracht und die Temperatur in Probenhöhe gemessen werden kann. Der Probenhalter ist außerhalb der Apparatur über einen Nylonfaden an einer Aufwickelungsvorrichtung befestigt, die über einen Elektromotor mit Übersetzungsgetriebe ein lineares Heben bzw. Senken der Probe mit verschiedenen Geschwindigkeiten erlaubt. Das Temperaturprofil des Ofens ist in Form der in verschiedenen Höhen z gemessenen Temperaturen für den Bereich von $800 - 1000^{\circ}$ auf der rechten Seite der Abbildung 8 mit eingezeichnet. Neben einer genauen Temperaturregelung ist ein Programmgeber für lineares Aufheizen und Abkühlen angeschlossen.

Nach den anfänglichen schlechten Erfahrungen mit bewegter Probe im konstanten Temperaturprofil des Ofens - gleichgültig ob die Probe dabei nach oben oder unten transportiert wurde - fanden alle folgenden Versuche mit ortsfester Probe bei linearem Aufheizen bzw. Abkühlen des Ofens statt. Die nach Trocknen des Ausgangsmaterials zugeschweißte Platinampulle wurde jeweils in einem Korundtiegel in die auf ca. 600° vorgeheizte Apparatur gebracht, auf die gewünschte Höhe z eingestellt und rasch auf die maximale Haltetemperatur hochgeheizt. Nach langsamer, linearer Abkühlung der Schmelze und Haltezeit bei Endtemperatur wurde die Probe auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Zur Sicherheit wurde das Al_2O_3 -Schutzrohr während des gesamten Tempervorgangs von einem Argonstrom durchflutet, der mittels einer "Oxisorb"-Patrone der Firma Messer-Griesheim getrocknet und gereinigt wurde.

Die Temperatur wurde stets auf einem Schreiber registriert. Ein typisches Zeit-/Temperaturprofil ist in Abbildung 9a am Beispiel der Züchtung von CsCrF_4 -Einkristallen wiedergegeben. Dabei gilt die Temperatur T jeweils für die obere Probenspitze. Für Versuche an diesem wie auch später anderen ACrF_4 -Beispielen orientierten sich die Haltetemperaturen an den in den entsprechenden binären Phasendiagrammen AF/CrF_3 (37) angegebenen Temperaturen. Soweit möglich, wurde dabei das Temperaturgefälle in der Probe

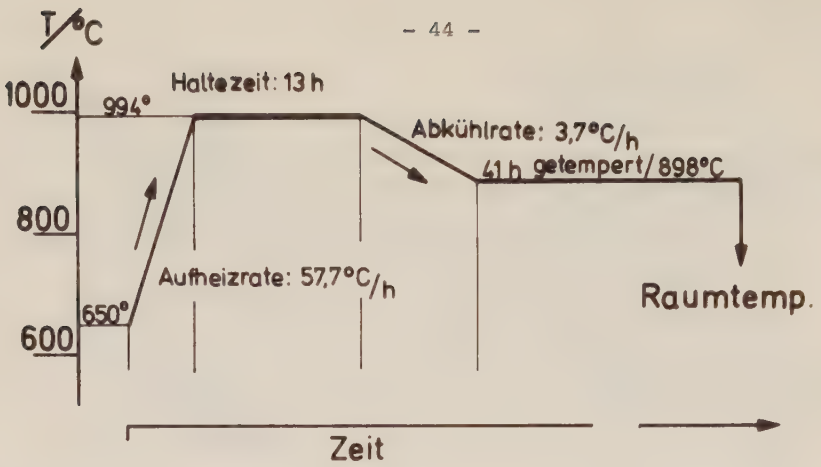


Abb. 9a: Temperatur-Zeit-Programm $T=f(t)$

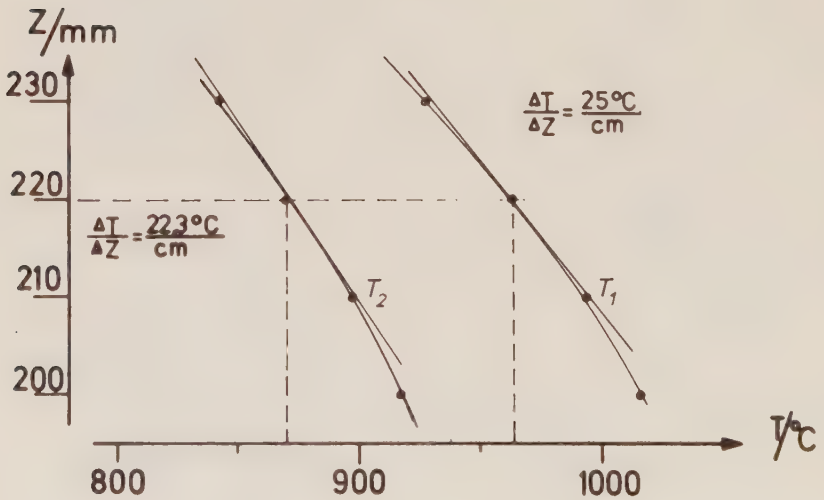


Abb. 9b: Temperaturgradient $G = \frac{\Delta T}{\Delta Z} = f(T)$

berücksichtigt.

Abbildung 9b zeigt am Beginn und am Ende des langsamen Abkühlens des Ofens in 10-mm-Intervallen gemessene Temperaturen sowie den tangentialen Temperaturgradienten in Probenmitte ($z = 220$ mm). Die Höhe $z = 210$ mm entspricht dem Ort des oberen Probenendes ($T_1 = 994^\circ$, $T_2 = 898^\circ$). Es ist zu sehen, daß sich der Temperaturgradient $\Delta T/\Delta z$ während des langsamen Abkühlens nur unwesentlich änderte. Das Temperaturgefälle in der Probe betrug bei einer maximalen Füllhöhe von 20 mm (untere Spitze bei $z = 230$ mm) bis zu 50° . Über daraus zu ziehende Konsequenzen bezüglich der Temperaturwahl wird an der jeweiligen Stelle berichtet werden.

II. 4. NaCrF_4 - Einkristallzüchtung und Strukturbestimmung

Die Darstellung brauchbarer Einkristalle gelang im ersten Versuch durch stufenweise Abkühlung einer auf 1000° geheizten Schmelze der äquimolaren Mischung der binären Komponenten NaF und CrF_3 . Die Probe wurde von 900° auf Zimmertemperatur abgeschreckt und lag nach Öffnen der Ampulle als dunkelgrüner, glitzernder Sinterkuchen vor, der durch leichtes Stoßen im Achatmörser in eine Vielzahl kleiner Kriställchen zerfiel; die Exemplare vom mm-Dimensionen bildeten längliche Quader von den maximalen Abmessungen $4 \cdot 1 \cdot 0,3 \text{ mm}^3$, wohingegen die kleinsten eine ausgesprochen nadelige Form aufwiesen.

Die Kristalle waren alle stark verzwillingt, und in fast allen untersuchten Fällen lagen die Zwillingsindividuen im Mengenverhältnis 1:1 vor. Nur bei einem Exemplar von 0,2 mm Länge $\parallel [001]$, 0,1 mm $\parallel [010]$ und 0,07 mm $\parallel [100]$ wurde mittels Precessionaufnahmen um $[010]$ ein erheblich von 1:1 abweichendes Verhältnis der Intensitäten von Zwillings-Reflexpaaren beobachtet. Daraus wurde das Mengenverhältnis der Zwillingsindividuen in diesem Kristall auf mindestens 3:1 geschätzt; die Zwillingsebene war (100).

Für die koinzidierenden hko-Reflexe sollte sich somit eine Verfälschung der F_o -Werte um höchstens 15 %, nämlich den Faktor $\sqrt{(3+1)/3} = 1,15$ ergeben. Da eine Inspektion der Filmaufnahmen hinreichende Auflösung der meisten übrigen Reflexe und nur bei kleinen Beugungswinkeln 2θ noch weitere Koinzidenzen zeigte, konnte der genannte Kristall zur Intensitätsmessung verwendet werden. Gemessen wurden dabei nur die Reflexe des größeren Zwillings-individuums.

Aus Laue- und Precessionaufnahmen wurden die Laue-Symmetrie $2/m$ und die systematischen Auslöschungen

$$h0l \text{ für } l \neq 2n \text{ und } ok0 \text{ für } k \neq 2n$$

ermittelt. Dies steht im Einklang mit der von de K o z a k (38, 40) für NaCrF_4 und von T r e s s a u d (60) für NaFeF_4 angegebenen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In derselben Raumgruppe kristallisiert das Oxidfluorid NaNbO_2F_2 . Dessen von A n d e r s s o n und G a l y (2) aufgeklärte Struktur konnte aufgrund der analogen Zusammensetzung AMX_4 und der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten danach auch für NaCrF_4 angenommen werden:

<u>Tabelle 6:</u>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
NaNbO_2F_2	8,013 (2)	5,405 (2)	7,626 (2)	101,70 (5)
NaCrF_4 (a)	7,850 (5)	5,314 (4)	7,387 (5)	101,80 (7)
(b)	7,862 (2)	5,328 (2)	7,406 (2)	101,65 (4)

Zur Überprüfung der Isotypie und zur Festlegung der freien Parameter der Atome, die im NaNbO_2F_2 -Typ alle die allgemeine Punktlage

$$4e \quad \pm (x, y, z; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z)$$

besetzen, sollten die Atomparameter von NaNbO_2F_2 als trial-Werte mit dem an NaCrF_4 gesammelten Intensitätsdatensatz verfeinert werden.

Die Messung wurde auf einem Vierkreisgoniometer "CAD-4" der Firma Enraf-Nonius Delft unter Verwendung graphit-monochromatisierter Molybdänstrahlung ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$) durchgeführt. Dabei wurden statt der aus Pulverdaten ermittelten Gitterkonstanten (a) die etwas größeren Werte (b) gefunden, die bei allen späteren Rechnungen verwendet wurden. Um verzwilligungsbedingt koinzidierende Reflexe weitgehend zu eliminieren, wurde nur bei höheren Beugungswinkeln 2θ gemessen. Mit dem automatisch arbeitenden Gerät wurden im Winkelbereich von

$$40^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$$

je zwei Viertelkugelschalen

- 1) $0 \leq h \leq 9, \quad 0 \leq k \leq 9, \quad -7 \leq l \leq 7$
- 2) $-9 \leq h \leq 0, \quad -9 \leq k \leq 0, \quad -7 \leq l \leq 7$

mit insgesamt 1862 Reflexen gemessen. Nach Anbringung der Lorentz-/Polarisations- und einer Kugelabsorptionskorrektur wurde der Datensatz unter Beachtung der Äquivalenz von $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ und der Identität der doppelt gemessenen Reflexe okl und hol zu vorerst 968 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt. Nach Eliminierung der systematisch ausgelöschten Reflexe $ho(2n+1)$ und $o(2n+1)o$, die auch bei der Datensammlung nicht zu beobachten waren, verblieben schließlich noch 931 Reflexe. Davon wurden 232, die die Bedingung $F_o \leq 3\sigma$ (σ = Standardabweichung des jeweiligen relativen F_o , Definition s. Anhang) erfüllten, als "LESS-THAN"-Reflexe markiert. Die so diskriminierten Reflexe trugen zwar mit gleichem Gewicht wie alle übrigen zur Verfeinerung der freien Parameter bei, blieben jedoch bei der Berechnung der R-Werte unberücksichtigt.

Die Datenreduktion auf relative F_o -Werte erfolgte mit dem Programm "DATRDN" im X-RAY-70-System (55a); als Atomformfaktoren wurden die von Cromer und Waber (19) angegebenen Werte verwendet. Durch das Programm

"LOADAT" des X-RAY-70-Systems (55a) wurden die Atomlage- und -temperaturparameter des NaNbO_2F_2 -Modells (2) vorgegeben und mit dem Programm "ORFLS", ebenfalls im X-RAY-70-System (55a), in fünf Zyklen isotrop verfeinert. Die Änderungen der Parameter lagen im 5. Zyklus unter der Standardabweichung, und der R-Wert konnte auf 0,061 minimalisiert werden.

Durch das Programm "LOADAT" wurden die isotropen B-Werte durch anisotrope B_{ij} -Parameter ersetzt, und nach fünf Verfeinerungszyklen mit dem Programm "ORFLS" resultierte ein Verlässlichkeitsfaktor von

$$R = 0,038; \quad R_w = 0,045.$$

Auch im letzten Zyklus der anisotropen Verfeinerung lagen die Änderungen der Parameter jeweils unterhalb der Standardabweichung.

Mit diesem Resultat ist die vermutete Isotypie zwischen NaCrF_4 und NaNbO_2F_2 gesichert. Eine Korrektur des Datensatzes bezüglich Absorption wurde mit der schon erwähnten Kugelabsorption (S. 47) angenähert, wobei für den ungefähr quaderförmigen Kristall ($V = 0,2 \cdot 0,1 \cdot 0,07 \text{ mm}^3 = 0,0014 \text{ mm}^3$) der Radius einer volumgleichen Kugel

$$r = \left(\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi} \right)^{1/3} = 0,032 \text{ mm}$$

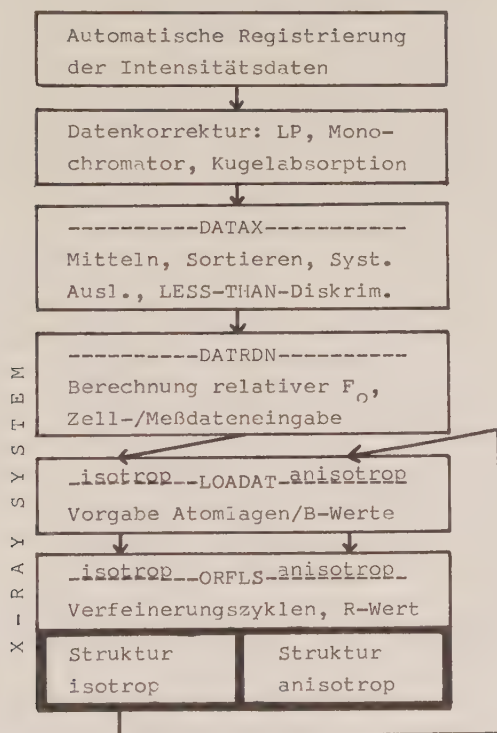
angesetzt wurde. Im übrigen betrug die maximale (durchschnittliche Absorptionsgröße μ_r nur 0,4 (0,2), was im untersuchten Winkelbereich Transmissionsfaktoren zwischen 1,79 und 1,76 (bezw. konstant 1,34) entspricht. Damit können die Meßfehler für die F_o -Werte kaum mehr als den Faktor $\sqrt{1,79/1,34} = 1,15$ annehmen. Wie das gute Ergebnis zeigt, wurden diese Fehler jedoch offenbar durch die Datenmittelung weitgehend ausgeglichen. Auch zeigte sich, daß eine Korrektur für die Zwillingskoinzidenzen, die ja als ebenso groß abgeschätzt wurde (S. 46), nicht erforderlich war. Möglicherweise war also der Mengenunterschied

beider Zwillingsindividuen doch größer als 3:1. Außerdem ist aber anzunehmen, daß die anisotrope Verfeinerung der Temperaturfaktoren die beiden genannten Fehler größtenteils kompensiert.

Tabelle 7 zeigt schematisch den Gang der Datenverarbeitung.

Tabelle 7:

Schema der Intensitätsdatenverarbeitung von NaCrF_4



Die Atomlageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 8 aufgeführt; eine Zusammenstellung interatomarer Abstände und Winkel findet sich in Tabelle 9. NaCrF_4 bildet wie NaNbO_2F_2 ein zweidimensionales System über Ecken verknüpfter $\text{CrF}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaeder. Sie sind in $[001]$ -Richtung über gegenüberliegende, in $[010]$ -Richtung über benachbarte Ecken miteinander verbunden. Winkelung und Verdrillung der Oktaeder gegeneinander bewirken stark vom Wert linearer Verknüpfung (180°) abweichende Cr - F - Cr -Brückenwinkel: $148,0^\circ$ in der Richtung der trans-, $149,8^\circ$ in der Richtung der cis-Verbrückung. Die Struktur von NaCrF_4 ist in Abbildung 10 in der $[001]$ - und in Abbildung 11 in der $[010]$ -Projektion wiedergegeben. Die Abstände und Winkel im CrF_6 -Oktaeder weichen von der idealen Oktaedersymmetrie ab; es liegt jedoch nur eine mäßige Verzerrung der untereinander gleichen Oktaeder vor. Erwartungsgemäß sind die Cr - F -Abstände zu verbrückenden Fluoratomen (F1 und F2) größer als zu endständigen (F3 und F4). Auf diese Verhältnisse wird bei der Diskussion der CsCrF_4 -Struktur näher eingegangen. Die Koordinationssphäre des Natriumatoms ist stark verzerrt, und die Abstände zu den acht nächsten anionischen Nachbarn variieren zwischen $2,218$ und $3,120 \text{ \AA}$. Die Gesamtzahl der nächsten anionischen Nachbarn ist ein zweifelhaftes Kriterium für die Ermittlung der Kationenkoordinationszahl, wenn, wie es hier der Fall ist, bei den weitest entfernten Gegenionen die Summe der jeweiligen Ionenradien erheblich überschritten ist. Diese betragen für Na^+ (KZ = 6 (8)) $1,02 (1,18) \text{ \AA}$ sowie für das F^- -Ion (KZ = 3 (4)) $1,30 (1,31) \text{ \AA}$ (54) und ergeben eine Summe von $2,32 (2,49) \text{ \AA}$. Vergleicht man die Na - F -Abstände von NaCrF_4 mit dem Wert von $2,32 \text{ \AA}$, so findet man, daß die drei kürzesten Abstände bis zu 5 % unter der Radiensumme liegen. Die drei nächstgrößeren Abstände überschreiten die Radiensumme um weniger als 12 %, die beiden größten aber um erheblich mehr. Da selbst unter Verwendung der einer Achterkoordination des Natriums entsprechenden

Tabelle 8:

NaCrF₄: Atomlageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen

a = 7,862 (2) Å, b = 5,328 (2) Å, c = 7,406 (2) Å, β = 101,65 (4)°; RG P2 ₁ /c (Nr. 14), Z = 4, F ₀₀₀ = 284, keine B _{ij} -Restriktionen (alle Atome auf allgemeinen Lagen)										
Atom	Pos.	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Na	4e	0,36865 21	0,77844 26	0,10752 29	1,488 208	1,212 156	1,292 316	-0,228 124	0,232 160	-0,183 144
Cr	4e	16995 5	25582 7	29710 8	0,484 84	0,424 40	0,232 108	0,004 32	0,084 48	0,004 32
F1	4e	16857 28	15037 35	04663 35	1,236 396	1,296 188	0,472 352	0,120 168	0,332 196	0,156 184
F2	4e	03393 27	55191 35	20960 36	1,164 388	1,116 188	1,012 344	0,584 156	0,584 200	0,184 184
F3	4e	36655 28	45929 36	31243 37	1,188 412	1,144 192	1,160 380	-0,284 164	0,220 212	0,128 188
F4	4e	31390 30	98407 37	37061 39	1,412 436	1,136 196	1,496 416	0,684 172	0,180 236	0,260 200

4e: x, y, z; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; $\bar{x}$, 1/2+y, 1/2-z; x, 1/2-y, 1/2+z.Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} (B_{ij} = 4β_iβ_j/a_ia_j) beziehen sich auf den Ausdruck:

$$T = \exp\left(-\frac{1}{4} \cdot (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)\right) \\ = \exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$$

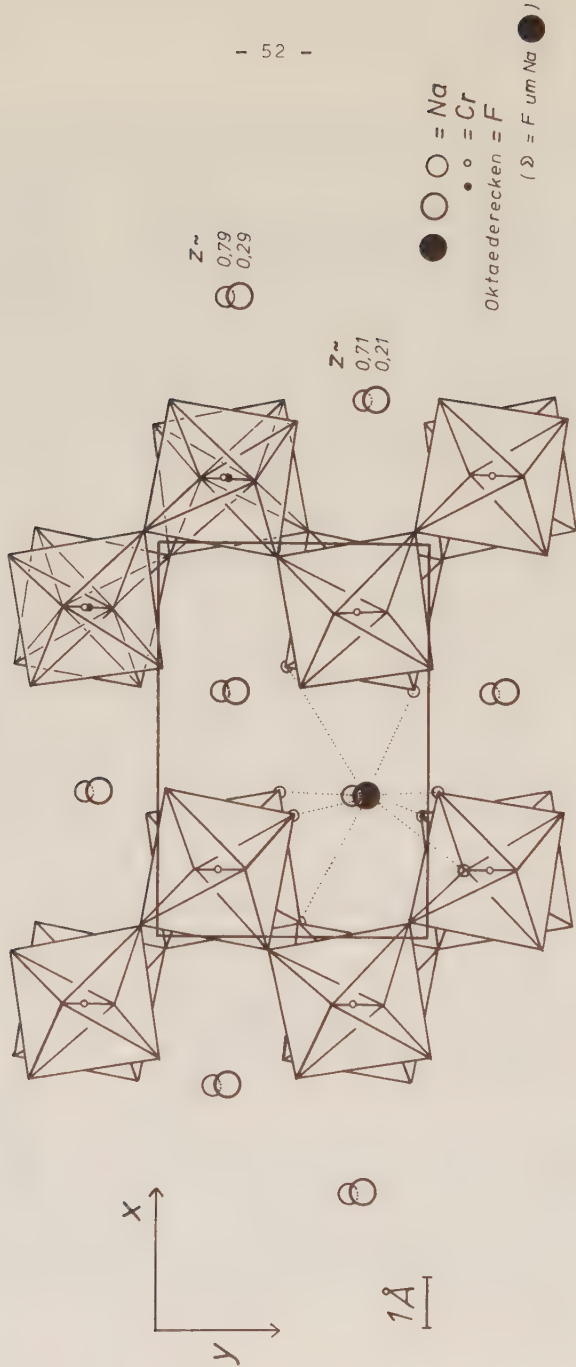


Abb. 10: $[001]$ -Projektion von NaCrF_4

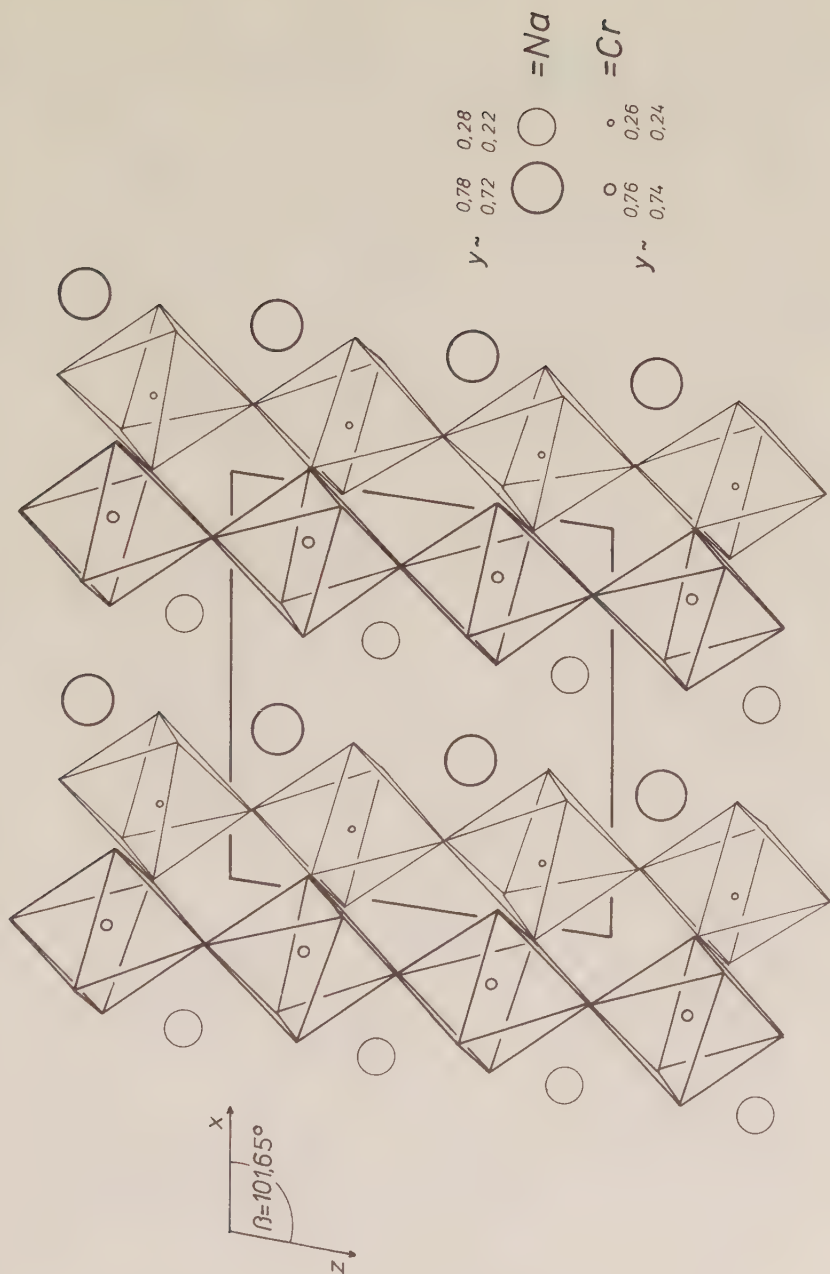


Abb. 11: [010]-Projektion von NaCrF₄

Tabelle 9:

NaCrF₄: Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)
mit Standardabweichungen

Cr - F4	1,849 (2)	Na - F4	2,218 (3)
Cr - F3	1,872 (2)	Na - F3	2,262 (3)
Cr - F1	1,916 (3)	Na - F3'	2,282 (3)
Cr - F2	1,930 (2)	Na - F4'	2,349 (4)
Cr - F1'	1,937 (3)	Na - F1	2,514 (3)
Cr - F2'	1,942 (2)	Na - F3''	2,592 (3)
Mittelwert:	1,908 (2)	Na - F4''	2,926 (3)
		Na - F2	3,120 (3)
Cr - F1 - Cr	148,03 (11)	Mittelwerte:	2,369 (3) (KZ = 6)
Cr - F2 - Cr	149,78 (14)		2,533 (3) (KZ = 8)
F4 - Cr - F2'	175,1 (1)	Na - Na _{min.}	3,704 (4)
F3 - Cr - F2	177,7 (1)	Na - Cr _{min.}	3,430 (2)
F1 - Cr - F1'	178,1 (1)	Cr - Cr _{min.}	3,704 (0)
F4 - Cr - F3	89,3 (1)	F4 - F3	2,614 (3)
F4 - Cr - F1	92,5 (1)	F4 - F1	2,719 (3)
F4 - Cr - F2	91,3 (1)	F4 - F2	2,595 (3)
F3 - Cr - F1	87,5 (1)	F3 - F1	2,619 (4)
F3 - Cr - F1'	94,1 (1)	F3 - F1'	2,787 (3)
F3 - Cr - F2'	86,7 (1)	F3 - F2'	2,617 (3)
F1 - Cr - F2	90,3 (1)	F1 - F2	2,728 (3)
F1 - Cr - F2'	90,0 (1)	F1 - F2'	2,726 (3)
F2 - Cr - F1'	92,9 (1)	F2 - F1'	2,691 (4)
F2 - Cr - F2'	91,0 (1)	F2 - F2'	2,806 (2)
F1' - Cr - F2'	91,1 (1)	F1' - F2'	2,769 (3)
F1' - Cr - F4	86,5 (1)	F1' - F4	2,595 (4)
		Mittelwert:	2,689 (3)

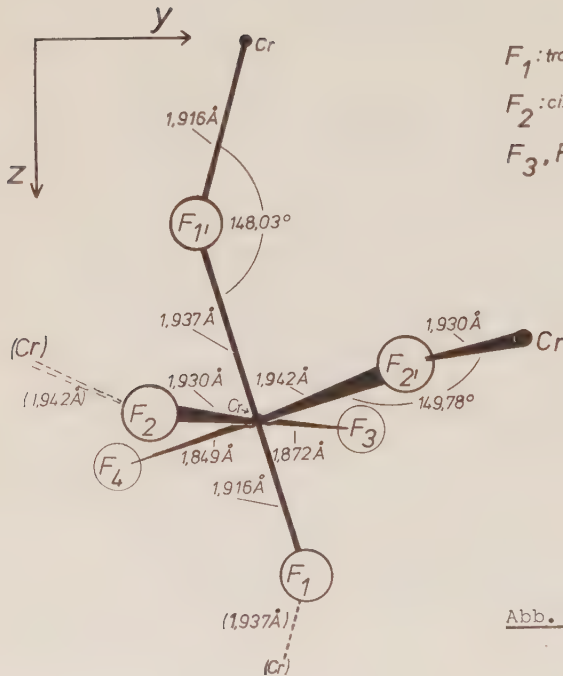
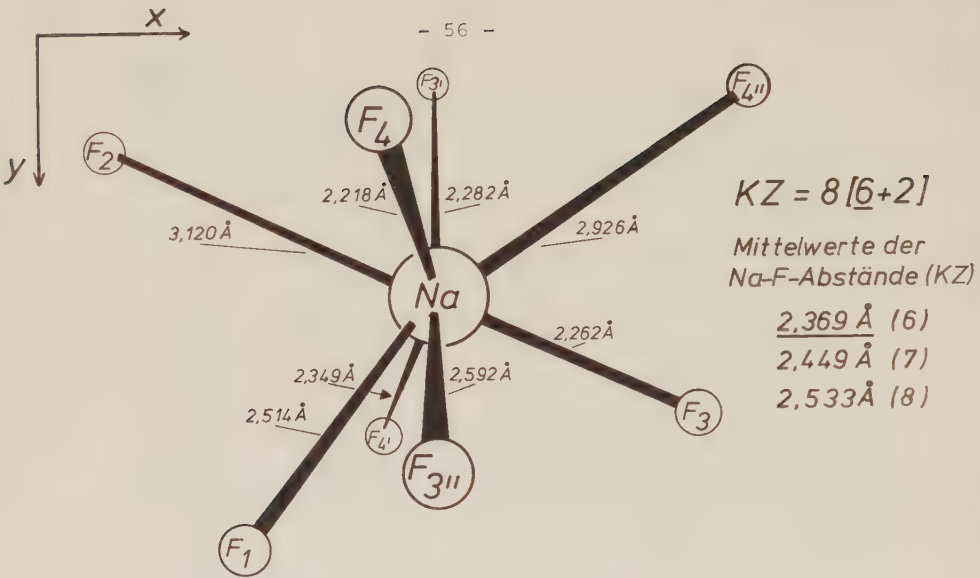
Radiensumme von $2,49 \text{ \AA}$ sich hier bereits eine Überschreitung von 18 bzw. 25 % ergibt, kann hier eigentlich nur von einer (6 + 2)-Koordination des Natriumatoms gesprochen werden.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man nach dem von A l l - m a n n (1) beschriebenen Verfahren, indem man die Na - F -Abstände nur bis zu einem deutlichen Sprung zur unmittelbaren Umgebung zählt. Dieses Kriterium ist bei NaCrF_4 eindeutig anwendbar, wo die sechs kleinsten Na - F -Abstände jeweils dicht aufeinanderfolgen und die beiden größten sich erst nach einer deutlichen Lücke anschließen. Eine Darstellung dieses Verfahrens erfolgt an späterer Stelle gemeinsam mit der Ermittlung der Cäsiumkoordinationen in CsCrF_4 und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$.

In Abbildung 12 sind die Kationenkoordinationspolyeder der NaCrF_4 -Struktur wiedergegeben. Bei der Darstellung der Natriumumgebung sind auch die beiden entferntesten Fluoratom (F2 und F4'') mit eingezeichnet. Die Orientierung des $\text{NaF}_{(6+2)}$ -Polyeders entspricht der Zeichelperspektive von Abbildung 10.

Die sechs Fluoratom der unmittelbaren Natriumkoordination bilden eine stark verzerrte tetragonale Bipyramide. Dabei besteht die fast quadratische Basis aus den Atomen F4, F3', F4' und F3''; die beiden Spitzen F1 und F3 sind soweit in dieselbe Richtung geneigt, daß sie mit den Basisecken F4' und F3'' ein verzerrtes Quadrat ergeben. Dieses kann als Grundfläche eines stark verzerrten Würfels angesehen werden, der unter Einbeziehung der am weitesten entfernten Fluoratom F2 und F4'' in Höhe der Ecken F4 und F3' gebildet wird.

Entsprechend einer anderen Beschreibungsweise bilden die drei nächsten und der fünftnächste Nachbar F4, F3', F3 und F1 ein Tetraeder; der viert- und sechsnächste Nachbar F4' und F3'' liegt jeweils auf einer Fläche (bi-capped tetrahedron), während die am weitesten entfernten anionischen Nachbarn F4'' und F2 die "caps" der beiden verbleibenden freien Tetraederflächen bilden.



mittlere Cr-F-
Abstände:

F_1	1,928 Å	1,932 Å
F_2	1,936 Å	
F_3 und F_4	1,861 Å	
alle Fluor	1,908 Å	

Abb. 12: Die Kationenumgebung
in NaCrF_4

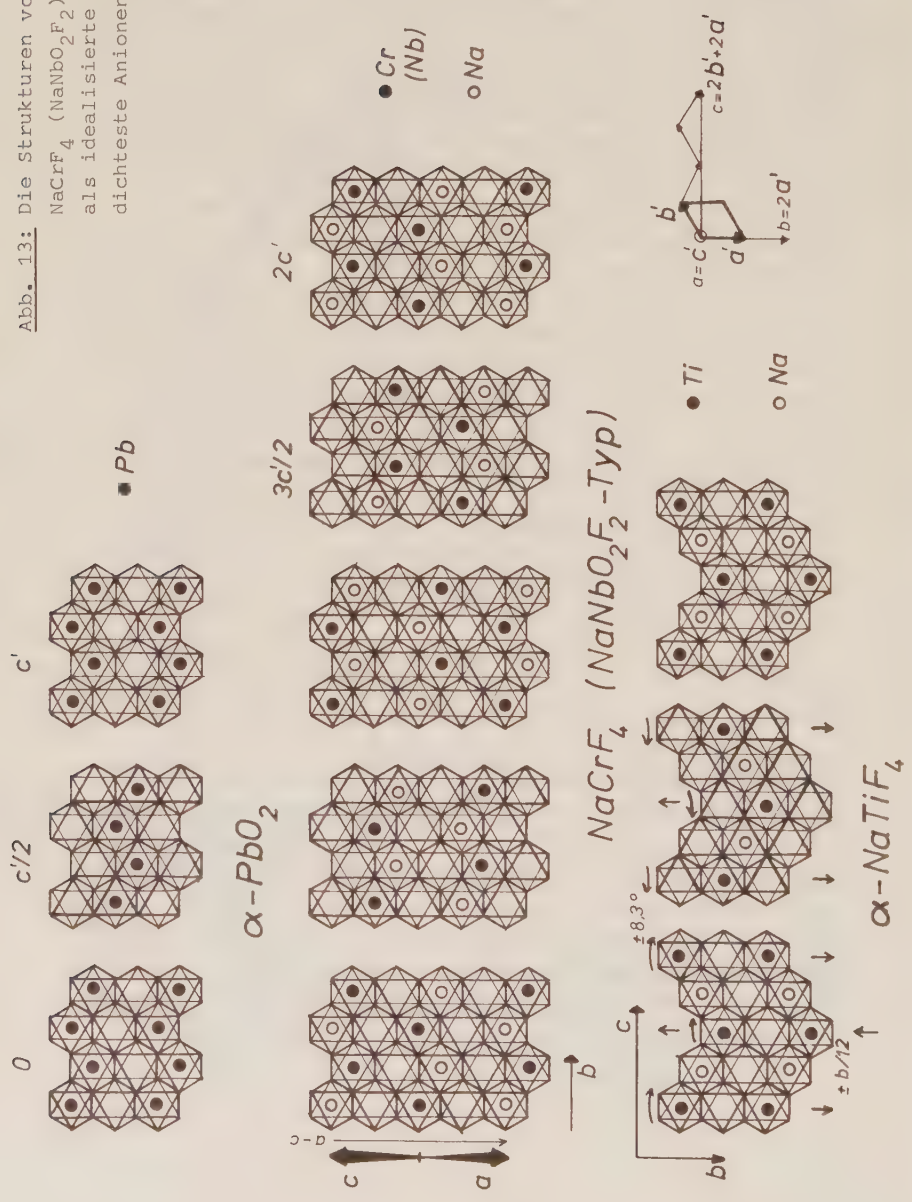
Bei der Beschreibung der Sechserkoordination des Natriums als verzernte tetragonale Bipyramide wurde der Ausdruck Oktaeder vermieden: Das Oktaeder ist Bauelement der dichtesten Kugelpackung; es sind jedoch nicht die sechs nächsten Nachbarn, die das diesem Modell entsprechende Oktaeder um das Natriumion bilden. Trotzdem ist eine Beschreibung der NaCrF_4 -Struktur, idealisiert als hexagonal dichteste Packung der Anionen, möglich. Sie erlaubt eine anschauliche struktursystematische Einordnung. Solche Überlegungen sind bereits für NaNbO_2F_2 vollzogen worden (2) und sollen hier in Analogie nachgezeichnet werden. Zur Ergänzung soll dabei auch die Struktur von $\alpha\text{-NaTiF}_4$ (46) mit einbezogen werden.

Als gemeinsamer Bezug dient hierbei das $\alpha\text{-PbO}_2$ -Strukturmodell (68a). Bei oktaedrischer Umgebung der Pb(IV) -Ionen ($\text{PbO}_{6/3}$) resultiert in guter Näherung eine hexagonal dichteste Packung der Oxidionen mit Besetzung jeder zweiten Oktaederlücke in geordneter Weise (Abb. 13 (46)). Überträgt man dieses Modell auf NaNbO_2F_2 bzw. NaCrF_4 als Überstrukturen von $\alpha\text{-PbO}_2$ ($= \text{PbPbO}_4 \hat{=} \text{AMX}_4$) (Abb. 13), so ergibt sich folgendes Bild: Die Nb(V) - bzw. Cr(III) -Ionen sind fast ideal oktaedrisch umgeben; für die Natriumionen hingegen ergibt sich dem Modell entsprechend ein stark verzerntes Oktaeder mit den Anionen:

NaNbO_2F_2 : Na - O1, O2, F3, F3'', F4, F4' (2,22...3,13 Å)
 NaCrF_4 : Na - F1, F2, F3, F3'', F4, F4' (2,22...3,12 Å).

Dies zeigt die eingeschränkte Gültigkeit der Beschreibung der Strukturen von NaNbO_2F_2 und NaCrF_4 als hexagonal dichteste Packung der Anionen. Diese Störungen sind infolge der Größe des Natriumions zu erwarten, das nicht in die Oktaederlücken der dichtesten Anordnung hineinpaßt. Dies läßt sich an der Aufweitung der Koordinationszahl von 6 auf (6 + 2) ablesen sowie daran, daß keinesfalls die sechs nächsten Anionen, sondern gerade auch das jeweils am weitesten entfernte zu dem Oktaeder gehören, der sich aus

Abb. 13: Die Strukturen von α - PbO_2 , NaCrF_4 (NaNbO_2F_2) und α - NaTiF_4 als idealisierte hexagonale dichteste Anionenpackungen



dem Prinzip der dichtesten Packung herleitet.

Als weiteres Maß für die Verzerrung der idealen Anionen-anordnung sei die Spanne genannt, innerhalb derer die Na - X -Abstände variieren ($2,22...3,12 \text{ \AA} \hat{=} 40 \%$). Schließlich zeigt ein Vergleich der Koordinaten einer hexagonal dichtesten Packung mit denen der isotrop verfeinerten Strukturen von NaNbO_2F_2 (2) und NaCrF_4 (s. Tab. 10), wie stark das für die Oktaederlücken zwischen den Anionen zu große Natriumion die Idealanordnung deformiert.

Ähnliches gilt für die Struktur von $\alpha\text{-NaTiF}_4$, die sich leicht vom TlAlF_4 -Typ (14) mit den tetragonalen Gitterkonstanten a' und c' ableiten läßt:

$\alpha\text{-NaTiF}_4$, orthorhombisch (RG: Pbcn) (46)

$$a \approx \sqrt{2} \cdot a'$$

$$b \approx \sqrt{2} \cdot a'$$

$$c \approx 2 \cdot c'.$$

Die TiF_6 -Oktaeder bilden in den (001)-Ebenen Schichten trans-trans-eckenverknüpfter Einheiten, die in $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung über gewinkelte Ti - F - Ti -Brücken verbunden sind. Die ungleiche Winkelung führt zur Symmetrierniedrigung vom tetragonalen zum orthorhombischen System. Mitverantwortlich dafür ist wiederum das Natriumion, das einerseits zu klein für die Achterlücke des TlAlF_4 -Typs ist und andererseits eine im Vergleich zu hexagonal dichtesten Packung aufgeweitete Sechserkoordination anstrebt. Dieser Kompromiß wird in der Struktur von $\alpha\text{-NaTiF}_4$ auf folgende Weise erreicht: Die TiF_6 -Oktaeder rotieren um durch das zentrale Titanion laufende Achsen $\parallel [010]$ bis zu einer um $\pm 8,3^\circ$ von der hexagonal dichtesten Packung abweichenden Orientierung; weiterhin sind die Oktaederschichten um $\pm b/12$ gegeneinander verschoben, was zur Verdoppelung der c-Achse gegenüber dem TlAlF_4 -Typ führt.

Die Gesetzmäßigkeiten der Deformierung der Anionenpackung

Tabelle 10:

NaCrF_4 : Vergleich mit NaNbO_2F_2 nach isotroper Verfeinerung
und den Koordinaten einer hexagonal dichtesten Packung

NaNbO_2F_2 (2)		Hexagonal dichteste Packung (idealisiert) (2), s. Abb. 13	NaCrF_4
R = 0,085			R = 0,061
Nb	x 0,1554 (2)	0,1875	0,1699 (2)
	y 2655 (5)	2500	2559 (3)
	z 3176 (2)	3125	2970 (3)
	B 1,10 (5)		0,48 (5)
Na	x 0,3685 (11)	3125	0,3687 (9)
	y 7750 (25)	7500	7782 (11)
	z 1187 (12)	1875	1074 (12)
	B 2,42 (17)		1,49 (10)
O1	x 0,1721 (17)	1875	0,1686 (12)
	y 1561 (39)	1250	1499 (15)
	z 0545 (19)	0625	0468 (16)
	B 1,34 (29)		1,24 (11)
O2	x 0,0351 (18)	0625	0,0338 (11)
	y 5546 (38)	6250	5517 (15)
	z 2084 (19)	1875	2096 (15)
	B 1,24 (24)		1,17 (11)
F3	x 0,3760 (15)	4375	0,3664 (11)
	y 4513 (33)	3750	4595 (15)
	z 3142 (16)	3125	3124 (15)
	B 1,86 (24)		1,19 (11)
F4	x 0,3166 (16)	3125	0,3144 (12)
	y 9827 (34)	8750	9840 (16)
	z 3793 (18)	4375	3708 (16)
	B 2,16 (26)		1,41 (12)
a (Å)	8,013	7,20 (F-F = 2,80 Å)	7,862
b (Å)	5,405	4,85 (c' = 4,55 Å)	5,328
c (Å)	7,626	7,20 (b' = a')	7,406
β (°)	101,70	101,54	101,65

sind bei der NaNbO_2F_2 -Struktur wesentlich komplizierter, und eine genaue Beschreibung würde das Modell der hexagonal dichtesten Anordnung zweifellos überstrapazieren. Es soll genügen, anhand der idealisiert gezeichneten Beispiele (s. Abb. 13) einen struktursystematischen Zusammenhang zwischen $\alpha\text{-PbO}_2$, NaCrF_4 (NaNbO_2F_2 -Typ) und $\alpha\text{-NaTiF}_4$ aufzuzeigen.

In der $\alpha\text{-PbO}_2$ -Struktur sind jeweils benachbarte Oktaederlücken von Pb(IV) -Ionen derart besetzt, daß ein Zickzackmuster resultiert. Die benachbarte Kette ist unbesetzt und wird wiederum von einer besetzten gefolgt. Senkrecht dazu sind jeweils die über bzw. unter unbesetzten Plätzen liegenden Lücken besetzt und umgekehrt; dies führt zu einer Schichtenfolge $A - B - A$, wobei jeweils alle zweiten Schichten identisch sind.

Bei NaCrF_4 und NaNbO_2F_2 sind die beiden verschiedenen Kationen alternierend in den Zickzack-Ketten benachbarter Oktaeder angeordnet; hierbei ist jedoch nicht bereits die nächste, sondern erst die übernächste besetzte Kette mit der ersten identisch. Folglich, und da auch hier wiederum jeweils besetzte Ketten über unbesetzten liegen, beträgt die Identitätsperiode nun vier und nicht mehr zwei Schichten: $A - B - A' - B' - A$.

In der Struktur von $\alpha\text{-NaTiF}_4$ liegt eine andere Periodizität der Zickzack-Ketten vor. Zwar besetzen die beiden Kationen Na(I) und Ti(III) jeweils benachbarte Oktaederlücken in alternierender Folge, jedoch verdoppelt sich die Identitätsperiode in Kettenrichtung gegenüber $\alpha\text{-PbO}_2$ und dem NaNbO_2F_2 -Typ infolge linearer $\text{Ti} - \text{Na} - \text{Ti}$ -Anordnung. Da aber je zwei aufeinanderfolgende besetzte Ketten identisch sind und die alternierende Anordnung besetzter und leerer Oktaederlücken übereinander auch hier wieder gegeben ist, beträgt die Identitätsperiode dazu senkrecht zwei Schichten: $A - B = A$.

Selbstverständlich ist die Aussagefähigkeit dieser idealisierten Beschreibungsweise begrenzt, wie aus den interatomaren Abständen und Winkeln der jeweiligen Real-

strukturen zu ersehen ist. Trotzdem ist es zur Veranschaulichung nützlich und sinnvoll, die verschiedenartigsten Prinzipien der MX_6 -Oktaederanordnung -

- der dreidimensionalen Ecken- und Kantenverknüpfung der $\text{PbO}_{6/3}$ -Oktaeder bei $\alpha\text{-PbO}_2$,
- (zweidimensionaler) stark aufgerauhter Schichten cis-trans-eckenverknüpfter Oktaeder $\text{CrF}_{2\text{F}_{4/2}}$ bzw. $\text{NbF}_{2\text{O}_{4/2}}$ bei NaCrF_4 bzw. NaNbO_2F_2 und
- (zweidimensionaler) in beiden Richtungen gewellter Schichten trans-trans-eckenverknüpfter $\text{TiF}_{2\text{F}_{4/2}}$ -Oktaeder bei $\alpha\text{-NaTiF}_4$

auf ein gemeinsames Bauprinzip $\text{AX}_{6/3}\text{MX}_{6/3}$ zu reduzieren und miteinander zu vergleichen.

Der Unterschied zwischen der Realstruktur von NaCrF_4 (NaNbO_2F_2) und der beschriebenen idealisierten hexagonal dichtesten Kugelpackung der Anionen ist besonders groß, wie die interatomaren - insbesondere die Na - X - Abstände und ein Vergleich der Atomlageparameter mit den einer Idealpackung angepaßten Werten zeigen. Hingegen ist das Oktaeder um das Chrom (Niob) weit weniger verzerrt. Infolgedessen läßt sich die Struktur von NaCrF_4 , wie dies bereits am Beispiel von NaNbO_2F_2 gezeigt worden ist (2), in Zusammenhang mit der PdF_3 -Struktur bringen (26a): der Block aus dreidimensional verknüpften $\text{PdF}_{6/2}$ -Oktaedern wird längs der Richtung der trans-Eckenverknüpfung in cis-trans-verbrückte Schichten zerrennt, zwischen denen sich die Natriumionen befinden. Auf die Resultate der Strukturbestimmung von NaCrF_4 wird später, im Zusammenhang mit der Beschreibung der CsCrF_4 -Struktur, noch näher eingegangen.

II. 5. Die CsCrF₄-Struktur

II. 5. a Die Züchtung von Einkristallen

Auf die Darstellung der schon mehrfach beschriebenen (18, 37, 63) Verbindung als Pulverpräparat wurde bereits eingegangen (s. S. 16). Das bei 600° im Vakuum aus einer CrF₃/CsBF₄-Mischung entstandene Produkt ließ sich jeweils bis auf zwei schwache Reflexe bei $d = 3,60_3$ und $3,29_3$ Å vollständig mit den hexagonalen Gitterkonstanten

$$a = 9,650 (5) \text{ Å}, \quad c = 3,857 (3) \text{ Å} \quad (c/a = 0,40)$$

indizieren. Die beiden Fremdlinien sollten nach einem Vorschlag von Wall (63) mit einer orthohexagonalen Zelle erfaßt werden ($a' = a_{\text{hex.}}$, $b' = a_{\text{hex.}} \cdot \sqrt{3}/2$, $c' = c_{\text{hex.}}$), erwiesen sich aber inzwischen als von Cs₃CrF₆ herrührend, das bei der beschriebenen Darstellung stets in geringer Menge mit entsteht. Der Fremdreflex bei $d = 3,60_3$ Å könnte möglicherweise auch als 110-Reflex der später aufgefundenen und identifizierten Verbindung Cs₄Cr₅F₁₉ (hexagonal, $a = 7,21_0$ Å, $c = 10,68_2$ Å, $d_{110} = 3,60_5$ Å) gedeutet werden. Da nie ein Hinweis auf das Vorhandensein von unumgesetztem CrF₃ gefunden wurde und infolge der Ausgangszusammensetzung im molaren 1:1-Verhältnis bei Anwesenheit einer cäsiumreicheren Phase gleichzeitig auch eine cäsiumärmere vorliegen mußte, erschien diese Erklärung sehr wahrscheinlich. Eine von de Kozak (37) berichtete Zelle mit verdoppelter c-Achse mag auf ähnliche Weise vorgetäuscht worden sein.

Ein reines, fremdlinienfreies Produkt war leicht zugänglich: Nach sechsstündigem Tempern einer stöchiometrischen CsF/CrF₃-Mischung in einer zugeschweißten Platinampulle bei 950° und Abschrecken auf Zimmertemperatur fiel ein dunkelgrüner Schmelzkuchen aus mikrokristallinen Nadelchen an. Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieses Präparats war vollständig mit den oben angegebenen Gitterkonstanten

zu indizieren; die Intensitäten waren jedoch durch Textureffekte gegenüber den bei 600° dargestellten Proben stark verändert.

Die bei höheren Temperaturen erhaltenen röntgenreinen Präparate hatten eine pyknometrische Dichte von

$$\rho_{\text{pyk}} = 4,18 \text{ g/cm}^3,$$

aus der sich ein Zellinhalt von drei Formeleinheiten berechnet:

$$\rho_{\text{rö}}(Z=3) = 4,178 \text{ g/cm}^3.$$

Der Kontrolle halber wurde eine quantitative Teilanalyse durchgeführt; sie ergab:

Cr: 19,7 % (ber. 19,94 %); F: 29,1 % (ber. 29,13 %).

Auch das Nachtempern bei 950...1000° von aus CsBF₄/CrF₃-Mischungen bei 600° dargestellten Präparaten, deren Röntgenpulverdiffraktogramme alle die erwähnten Fremddlinien aufwiesen, lieferte röntgenreine CsCrF₄-Proben. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion von CsF (aus CsBF₄) mit CrF₃ zum 1:1-Produkt CsCrF₄ zunächst nicht quantitativ verläuft, sondern bei einem Phasengemisch stehenbleibt:



Erst bei Temperaturen in der Nähe des bei 936° liegenden Schmelzpunktes (18, 37) von CsCrF₄ findet eine vollständige Bildung des gewünschten 1:1-Produktes statt.

Nach diesen Befunden waren CsF/CrF₃-Mischungen oder vorge-temper-tes Material mit Anteilen der genannten Fremdphasen für Einkristallzüchtungsversuche in gasdicht verschlossenen Ampullen gleichermaßen gut geeignet. Da aber Cäsiumfluorid CsF außerordentlich hygroskopisch ist, bot die Verwendung des leicht zu handhabenden bereits getemper-

ten Produktes erhebliche Vorteile.

Um eine für zahlreiche Versuche ausreichende Menge an Ausgangsmaterial herzustellen, wurde ein 17g-Ansatz von CsF und CrF_3 im stöchiometrischen Verhältnis vorbereitet. Die Mischung der binären Komponenten erfolgte in einer Glove-Box unter getrocknetem Argon. Die Menge des zuvor bei 150° im Hochvakuum getrockneten Cäsiumfluorids wurde durch Differenzwägung eines in der Glove-Box entleerten PVC-Probenröhrchens bestimmt; das danach errechnete Quantum Chrom(III)fluorid wurde an der Luft eingewogen. Die gut im Achatmörser verriebene Mischung wurde in einem offenen Platinfingertiegel bei 700° im Vakuum getempert und lieferte bei einer Ausbeute von 99 % ein homogenes Produkt, das wiederum die erwähnten Fremdlinien in seinem Röntgenpulverdiffraktogramm aufwies.

Die Möglichkeit, daß die unvollständige Bildung des reinen und der Ausgangszusammensetzung entsprechenden 1:1-Produktes CsCrF_4 nicht nur durch zu niedrig gewählte Temperaturen, sondern auch gerade durch zu kurze Reaktionszeiten bedingt sein könnte, ist aus folgenden Gründen mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen: Eine verlängerte Reaktionszeit bei 700° im Hochvakuum bewirkt lediglich einen erhöhten Glühverlust, jedoch kein Verschwinden der Fremdlinien im Röntgenpulverdiffraktogramm. Außerdem entstanden gerade bei den Versuchen, Einkristalle von CsCrF_4 aus von 1000° mit ca. $5 \dots 10^\circ/\text{h}$ auf Temperaturen unter 700° abgekühlten CsCrF_4 -Schmelzen zu erhalten, gut gewachsene Einkristalle von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ und Cs_3CrF_6 . Ihr Anteil am Gesamtprodukt wuchs mit der Dauer der Abkühlung - also auch der Haltezeit bei Temperaturen um 700° - und konnte soweit gesteigert werden, daß im Röntgenpulverdiffraktogramm eines mit $3,8^\circ/\text{h}$ von 1000 auf 600° abgekühlten CsCrF_4 -Ansatzes die Interferenzen der 1:1-Verbindung CsCrF_4 fast nicht mehr zu beobachten waren.

Die ersten Versuche zur Züchtung von CsCrF_4 -Einkristallen aus Eigenschmelzen, die weit unter den in der Literatur (18, 37) angegebenen Schmelzpunkt der Verbindung (936°)

langsam abgekühlt wurden, scheiterten wohl an derartigen Zersetzungsreaktionen. Auch wenn sich mitunter sogar größere Kristallnadeln von CsCrF_4 gebildet hatten, waren diese ausnahmslos stark verwachsen und spalteten bei der Handhabung in äußerst dünne, unbrauchbare Faserbündel auf.

Diese Mißerfolge waren Anlaß zu einer Reihe von Versuchen der Einkristallzüchtung nach der flux-Methode unter Verwendung von Chloridschmelzen (32). Die Hoffnung, auf diese Weise bei Temperaturen unterhalb des inkongruenten Schmelzpunktes von CsCrF_4 bessere Einkristalle der 1:1-Zusammensetzung zu erhalten, wurde ebenfalls enttäuscht. So lieferten Versuche mit CsCl/CrCl_3 -Schmelzen verschiedener Zusammensetzungen und unter variierten Bedingungen nur Pulvergemische nicht vollständig identifizierter Phasen. Hingegen wurden in CsCl/CoCl_2 -Schmelzen unter Ligandenaustausch auch quaternäre Produkte gebildet: Neben schwarzen, oktaederförmigen Kristallen von CsCoCrF_6 mit mm-Abmessungen fanden sich trigonale, ockergrüne Blättchen von bis zu einigen Zehntelmillimetern Dicke. Ihre Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ konnte mittels quantitativer Gesamtanalyse ermittelt werden, nachdem die Gitterkonstanten

$$a = 7,194 \text{ (4) } \text{\AA}, b = a \text{ (hex.)}, c = 10,784 \text{ (8) } \text{\AA}$$

und die pyknometrisch an ausgesuchten Einkristallen bestimmte Dichte

$$\rho_{\text{pyk}} = 3,87 \text{ g/cm}^3,$$

die befriedigend mit einer Röntgendichte von

$$\rho_{\text{rö}} = 3,916 \text{ g/cm}^3 \quad (Z = 1)$$

für eine Formeleinheit in der Zelle übereinstimmt, erste Hinweise auf diese Zusammensetzung geliefert hatten.

Nachdem auch die Züchtungsversuche von CsCrF_4 aus Fremdschmelzen nicht zum Erfolg geführt hatten, wurden erneut Schmelzversuche mit der reinen Substanz aufgenommen, für die inzwischen mit der neu erstellten Apparatur (s. S. 41, II. 3.) definierte Bedingungen vorgegeben werden konnten. Das Ausgangsmaterial - vorgetempertes, noch nicht phasenreines Pulver der Zusammensetzung CsCrF_4 - wurde bis zu 20 mm Füllhöhe in Platinampullen von ca. 30 mm Länge eingefüllt. Diese wurden nach Trocknen im Hochvakuum elektrisch zugeschweißt und, senkrecht in einem Korundtiegel stehend, in den Ofen eingebracht. Zunächst wurden Züchtungsversuche unter Absenken der Probe im auf konstanter Temperatur (ca. 1000°) stehenden Ofen durchgeführt, später auch bei gleichen Bedingungen unter Anheben der Probe. Diese Verfahren, die mit einer Umkehr des Temperaturgradienten nach Durchlaufen der Maximaltemperaturen verbunden waren, lieferten jedoch keine guten Einkristalle; daher wurden im folgenden die Ofentemperaturen bei ortsfester Probe linear verändert. Nach den vorliegenden Angaben (18, 37) und Erfahrungen war dabei wegen des inkongruenten Schmelzens von CsCrF_4 auf der einen Seite und seiner bei Temperaturen um 700° nach



anzunehmenden Zersetzung auf der anderen Seite ein relativ schmaler Temperaturbereich einzuhalten. Tatsächlich hatte ja auch ein bei $950 \dots 1000^\circ$ aufgeschmolzenes und dann sogar abgeschrecktes Pulverpräparat ein phasenreines Produkt ergeben.

Infolgedessen wurde zwar die maximale Temperatur von ca. 1000° beibehalten, bei der langsamen Abkühlung wurde jedoch die von de Kozak angegebene (18, 37) und bei einer molaren Zusammensetzung von 62% CsF (38 % CrF_3) beobachtete eutektische Temperatur von 808° nicht mehr unterschritten. Durch Abschrecken der Probe auf Zimmertemperatur wurde der kritische Temperaturbereich über-

sprungen.

Bei allen folgenden Präparationen befand sich die untere Probenspitze bei jeweils maximaler Temperatur und etwa in Höhe des Thermoelements, das zur Temperaturregelung des Ofens diente. Dabei konnte ein Temperaturgefälle von ca. -50° bis zum oberen Ende der Probe angenommen werden (s. S. 45, II. 3.), das zu berücksichtigen war. Die gemessenen Temperaturen beziehen sich im folgenden stets auf das untere, d.h. heißere Probenende, während die in Klammern stehenden Werte geschätzte Temperaturen im oberen Probenbereich darstellen.

Die mit Pulver- CsCrF_4 gefüllte Ampulle wurde in den auf ca. 600° vorgeheizten, von Argon durchströmten Ofen in die gewünschte Höhe gebracht und mit einer linearen Aufheizrate von ca. $50^{\circ}/\text{h}$ auf 1000 (950°) erhitzt. Nach einem halben Tag erfolgte die langsame Abkühlung - ca. $4^{\circ}/\text{h}$ - bis auf 900 (855°), wo die Probe bis zum Abschrecken knapp zwei Tage getempert wurde. Somit war sichergestellt, daß die Probe auf ihrer gesamten Länge bei Maximaltemperatur in der Schmelze und bei Endtemperatur vollkommen erstarrt sein mußte. Dabei war die eutektische Temperatur von 808° an keiner Stelle unterschritten worden.

Die nach diesem Verfahren erzeugten Schmelzkuchen bestanden aus hell-olivgrünen, transparenten prismatischen Nadeln, die teilweise in Bündeln ohne erkennbare Vorzugsanordnung zusammenhingen. Die meisten Kristalle zerbrachen beim Versuch, sie mechanisch zu trennen, indem sie sich in ihrer Längsrichtung spalteten oder pinselartig auffächerten. Einige wenige Kristalle von 1 mm maximaler Länge und unregelmäßig hexagonalem Querschnitt mit einem mittleren Radius von ca. $0,05$ mm waren erkennbar gut gewachsen; sie fanden sich meist lose auf dem Schmelzkuchen liegend.

Das Überspringen des kritischen Temperaturbereichs durch Abschrecken der Probe auf Zimmertemperatur hatte sich als außerordentlich wichtig erwiesen: Die nach langsamer Abkühlung von 1000 auf 900° vorliegenden Kristalle konnten

unzerstört erhalten werden, und die gesamte Probe bestand aus röntgenreinem CsCrF_4 . Trotz der langen Reaktionsdauer fehlten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen von Stichproben aus unterschiedlichen Probenhöhen jegliche Fremmlinien. Dies ist als Bestätigung der Vermutung zu sehen, daß nicht die Reaktionszeit, sondern -temperatur für die Bildung eines reinen Produktes CsCrF_4 maßgebend ist.

Weiterhin konnte es nun als erwiesen gelten, daß nicht in der Hauptsache das inkongruente Schmelzverhalten von CsCrF_4 für das früher stets beobachtete schlechte Kristallwachs-tum verantwortlich war, sondern vielmehr die Bildung benachbarter Phasen unterhalb einer kritischen Temperatur, die sehr wahrscheinlich bei 800° liegt.

Schließlich ließ die Tatsache, daß sich durch langsame Abkühlung einer CsCrF_4 -Schmelze überhaupt Einkristalle erhalten ließen, auf ähnliche Ergebnisse bei den zunächst zurückgestellten (s. S. 37 ff., II. 1.) Verbindungen KCrF_4 und RbCrF_4 hoffen, da diese ein ähnliches Schmelzverhalten wie CsCrF_4 zeigen (37).

II. 5. b Röntgenfilmaufnahmen

Die hinsichtlich der Regelmäßigkeit ihrer Formen, gerader Nadelachse und Transparenz besten Exemplare der CsCrF_4 -Einkristalle wurden ausgesucht und unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Sie zeigten einheitliche, gerade Auslöschung. Wenn die Nadelachse mit der Polarisations-ebene des durchstrahlenden Lichts zusammenfiel, wurde ein Dichroismus beobachtet, der die olivgrünen Kristalle violett erscheinen ließ.

Es erwies sich als unmöglich, Kristallnadeln von CsCrF_4 ohne Zerstörung auf die Spitze eines Glasfadens zu kleben. Spätestens nach einigen Stunden faserten sie nämlich zu unbrauchbaren Bündeln auf. Besser gelang die Einführung und Aufbewahrung ausgewählter Exemplare in dünnen Glaskapillaren von 0,1 mm Durchmesser. In vielen Fällen

reichten die normalen Adhäsionskräfte nicht aus, um die Kristalle an der Glaswandung haften zu lassen; hier half ein Benetzen der Glaswand mit Spuren von Paraffinöl.

Drehkristallaufnahmen bei Rotation um die Nadelachse und einer Belichtungszeit von zwei Stunden zeigten, daß diese der c-Achse entsprach. Auch aus zwölf Stunden belichteten Aufnahmen ergab sich kein Hinweis auf eine Verdoppelung der aus Pulveraufnahmen ermittelten Gitterkonstanten von $c = 3,85_7 \text{ \AA}$. Die zugehörigen Weißbergaufnahmen mit der c-Achse als Schwenkachse bestätigten auch die hexagonale Symmetrie und die Größe der a-Achse ($9,65_0 \text{ \AA}$), ließen andererseits aber auch erkennen, daß selbst die besten der ausgewählten Exemplare aus mindestens zwei Individuen bestanden, die mehr oder weniger stark um ihre c-Achsen gegeneinander verdreht waren. Ein Einkristall, bei dem diese Verdrehung weniger als 2° ausmachte, lieferte für genauere Untersuchungen brauchbare Filmaufnahmen und konnte auch für die spätere Registrierung von Intensitätsdaten verwendet werden.

Der ausgesuchte Kristall war von hexagonal-prismatischer Form, wobei zwei gegenüberliegende Seitenflächen etwas ausgedehnter als die vier übrigen waren. Wie sich zeigte, handelte es sich um die folgendermaßen indizierbaren Flächen: $(100) - (1\bar{1}0) - (0\bar{1}0) - (\bar{1}00) - (\bar{1}10) - (010)$. Die Abmessungen des Kristalls wurden unter einem Mikroskop mit geeichter Skala bestimmt und betrugen: $0,780 \text{ mm}$ in der Länge bei einer maximalen (minimalen) Breite von $0,058$ ($0,025$) mm . Daraus ergeben sich ein Volumen von $V^* = \text{ca. } 0,002 \text{ mm}^3$ und ein mittlerer Zylinderradius von $\bar{r}_0 = 0,016 \text{ mm}$.

Den Filmaufnahmen war die Äquivalenz von $|F_{hki}| = |F_{khi}|$ und die Laue-Symmetrie 6/mmm zu entnehmen; systematische Auslöschungen fehlten.

II. 5.c Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die für CsCrF_4 in Frage kommenden Raumgruppen, die frei von allgemeinen Auslöschungsbedingungen sind und zur Laue-Gruppe 6/mmm gehören, sind $P622$, $P6mm$, $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}2m$ und $P6/mmm$. In all diesen fünf Raumgruppen stehen zwar drei- bzw. zwei- und einzählige Punktlagen zur Verfügung, wie dies für die Unterbringung von drei Formeleinheiten CsCrF_4 , also insbesondere drei Cäsium- und drei Chrom- neben zwölf Fluorteilchen, erforderlich ist. In den Raumgruppen $P622$, $P6mm$ und $P6/mmm$ haben die genannten speziellen Punktlagen aber keine freien x- bzw. y-Parameter, sodaß ihre Besetzung in Anbetracht der kurzen c-Achse auch kurze Kation-Kation-Abstände zur Folge hätte. Da im Vergleich zu anderen Cäsiumfluorometallaten (6, 9, 11) ein auf diese Weise resultierender Cs - Cr -Abstand von maximal $3,39 \text{ \AA}$ viel zu klein und damit unwahrscheinlich schien, wurden die beiden verbleibenden Raumgruppen $P\bar{6}m2$ und $P\bar{6}2m$ ins Auge gefaßt. In diesen Raumgruppen ist der x-Parameter der dreizähligen Punktlagen frei. Der Aufstellung eines Strukturmodells wurde die azentrische Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189, D_{3h}^3) (27) zugrundegelegt, in der sich die Punktlagen

3f $(x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0)$ und

3g $(x, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2})$

zur Besetzung mit den Kationen anbieten.
Ein Strukturvorschlag konnte aufgrund folgender Überlegungen gewonnen werden: Die Größe der Gitterkonstanten c von CsCrF_4 entspricht dem Wert der a-Gitterkonstanten von TlAlF_4 (14). In der Struktur dieses Tetrafluorometallat-Prototyps ist dies die Länge einer Oktaederachse F - M - F. Für CsCrF_4 war somit anzunehmen, daß eine der Oktaederachsen und mit ihr eine Richtung der (trans-Ecken-) Oktaederverknüpfung längs der c-Achse verläuft. Da es mit der hexagonalen Symmetrie nicht vereinbar war, die von der Stöchiometrie geforderte weitere Oktaederverknüpfung

in der (001)-Ebene im Sinne einer Schichtenstruktur zu bilden, lag es nahe, hier stattdessen die Verknüpfung von drei um den Ursprung angeordneten Oktaedern (Cr in 3f mit $x \approx 0,22$) zum Ring zu schließen. Die so entstehende Kette aus drei parallelen Oktaedersträngen ist insbesondere mit der Nadelform der Kristalle aufs Beste in Einklang zu bringen.

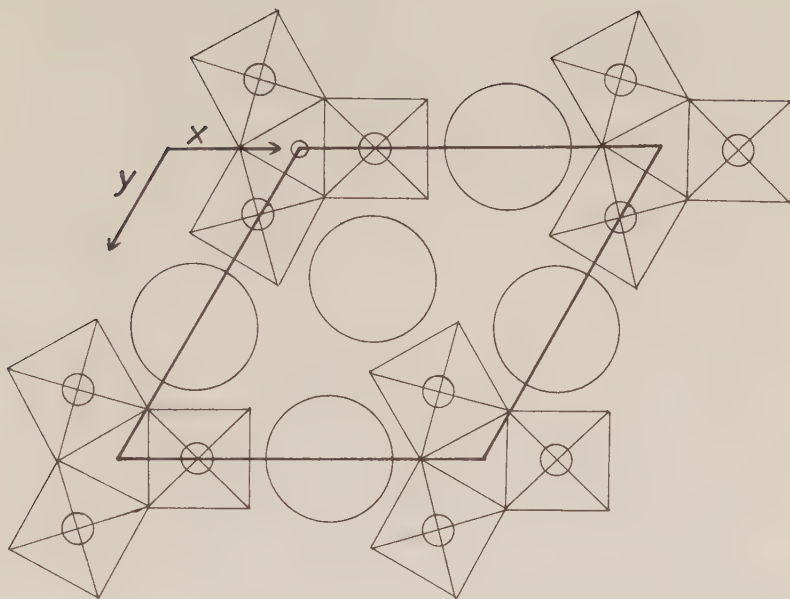
Ein derartiges Modell läßt sich in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ aufstellen, wenn man auch für die Anionen die schon für die Kationen genannten Punktlagen 3f ($x_{F1} \approx 0,84$) und 3g ($x_{F2} \approx 0,22$) verwendet und außerdem noch die Position

$$6j \quad \begin{aligned} &(x, y, \frac{1}{2}; \bar{y}, x-y, \frac{1}{2}; y-x, \bar{x}, \frac{1}{2}; \\ &y, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, y-x, \frac{1}{2}; x-y, \bar{y}, \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

besetzt ($x_{F3} \approx 0,44$; $y_{F3} \approx 0,16$). Die aufgeführten trial-Parameter für Chrom und die Anionen folgen unmittelbar aus den geschätzten Oktaederabmessungen. Eine für Cäsium geeignete Position (3g mit $x \approx 0,58$) wird aus den Zwischenräumen zwischen den dreifachen Oktaederketten ersichtlich (s. Abb. 14).

Nachdem eine Abschätzung der Filmintensitäten der Reflexe hko einer Weißenbergaufnahme (Cu- K_α -Strahlung) das skizzierte Strukturmodell schon innerhalb von $R \approx 0,25$ bestätigt hatte, wurden nun zur Verfeinerung der freien Parameter an dem bereits beschriebenen Einkristall auf einem automatisch registrierenden Vierkreisdiffraktometer Intensitätsdaten gesammelt.

Die Messung wurde auf dem PHILIPS-Gerät PW 1100 des Fachbereichs Geowissenschaften der Marburger Philipps-Universität durchgeführt. Unter Verwendung graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung wurden innerhalb einer Viertelkugel im Bereich $1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ alle Reflexe $\pm h, \pm k, \pm l$ ($-13 \leq h \leq 11$; $0 \leq k \leq 11$; $0 \leq l \leq 6$) aufgenommen. Gemessen wurde im $\omega/2\theta$ -scan-Verfahren bei einer scan-Breite von $2,4^\circ$ ($\Delta 2\theta$) und konstanter Meßzeit von 40 Sekunden je Reflex. Mit je 10 Sekunden wurde der Untergrund zu beiden Seiten der Reflexe registriert.



=Cs
 $z=0,5$



=Cr
 $z=0$

Oktaederecken = F

$z=0$: Basisecken ∇

$z=0,5$: Spitzen $\oplus$

Abb. 14: Die CsCrF_4 -Struktur in $[001]$ -Projektion

Die so erfaßten 1107 Reflexe wurden nach Korrektur für Lorentz-Polarisation zu einem Datensatz von 220 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt. Bei der Mittelwertbildung der symmetrieäquivalenten Reflexe zeigte sich, daß auf eine Absorptionskorrektur für die dünne Kristallnadel (mittleres $\mu x = 0,32$) verzichtet werden konnte.

Die erforderlichen Rechnungen wurden auf einer Anlage IBM 370/145 durchgeführt. Bei der Strukturverfeinerung wurden Programme des X-RAY-70-Systems (55 a) verwendet.

Mit dem Programm "DATRDN" wurden relative F_o -Werte gebildet, die Gitterkonstanten und alle erforderlichen Meßparameter eingelesen und eine Normierung der berechneten Strukturaktoren F_c auf $F_{000} = 345$ entsprechend der Gesamtzahl der Elektronen in der Elementarzelle vorgegeben. Als Atomformfaktoren wurden die von Cromer und Waber (19) für die jeweiligen Ionen angegebenen Werte eingesetzt. Eine "LESS THAN"-Markierung der Reflexe analog zu dem an einem NaCrF_4 -Kristall gesammelten Datensatz wurde nicht vorgenommen.

Nach Eingabe der trial-Parameter mittels des Programms "LOADAT" führte eine Verfeinerung mit den Diffraktometerdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (16a) (Programm "ORFLS") unmittelbar zu einer Verbesserung des R-Wertes auf 10,6 %. Dabei waren nur die sechs freien Lageparameter der Struktur und individuelle isotrope Temperaturfaktoren für die fünf Atome in der asymmetrischen Einheit verfeinert worden.

Die anschließende Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren führte - unter Beachtung der symmetriebedingten Restriktionen (43, 49) - nach wiederholter Lageverfeinerung dann schließlich zu einem konventionellen bzw. gewogenen Zuverlässigkeitsfaktor von

$$R = 0,023; R_w = 0,026,$$

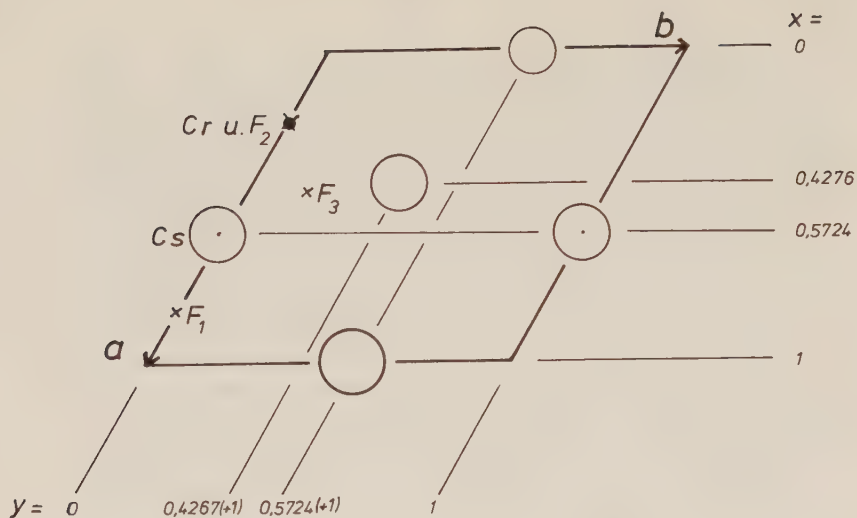
wobei alle 220 Reflexe mit einheitlichem Gewicht $w = 1$

berücksichtigt wurden.

Die Verfeinerung der symmetrieverbundenen B_{22} - und B_{12} -Werte der Lagen 3f und 3g erfolgte unter Freigabe der B_{22} -Faktoren. Diese wurden vom Ausgangswert $B_{22,alt}$ zu $B_{22,neu}$ verfeinert und als neue Startwerte eingegeben; vorher wurde auch der entsprechende $B_{12,neu}$ -Wert mit $B_{22,neu}^{1/2}$ festgelegt. Nachdem die Verfeinerung soweit fortgeschritten war, daß die B_{22} -Werte - wie auch alle übrigen freien Parameter - um weniger als ihre Standardabweichungen verschoben wurden, konnte die Verfeinerung als abgeschlossen betrachtet werden. Die B_{22} -Werte wurden als $2 \cdot (B_{22,neu} + B_{12,alt})/3$ und die B_{12} -Werte als die Hälfte davon endgültig festgelegt; in einer letzten Verfeinerungsrechnung wurden alle übrigen freien Parameter nochmals verfeinert.

Die resultierenden Atomparameter, die sich bezüglich der trial-Koordinaten des ersten Strukturmodells nur relativ wenig - maximal um $0,07 \text{ \AA}$ - geändert haben, sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Abbildung 15 zeigt nochmals die Elementarzelle von CsCrF_4 mit den Punktlagen aller Atome und der Verteilung der Cäsiumionen. Diese sind ebenso gezeichnet wie in der Abbildung 16, die die CsCrF_4 -Struktur in Schrägbilddarstellung zeigt; die Cäsiumkoordination ist durch unterbrochene Linien angedeutet.

Wegen der unterbliebenen Absorptionskorrektur ist das Ergebnis für die Anisotropie der Temperaturfaktoren von begrenzter Aussagekraft, obwohl die Werte in ihrer Abstufung - minimale Schwingungen in Richtung der stärksten Bindung - etwa der Erwartung entsprechen. Wenn man für das Chrom ein annähernd isotropes Verhalten postuliert, kommt man über den Mittelwert $(B_{11} + B_{22})/2 = 0,562 \text{ \AA}^2$ auf ein additives Korrekturglied von $0,562 - 0,285 + 0,28 \text{ \AA}^2$ für B_{33} , das dann (als eigentlich die fehlende Absorptionskorrektur in Richtung der Nadel- (= c-) Achse ausgleichend) gleichermaßen auf alle Atome anzuwenden wäre.



CsCrF_4

Raumgruppe $P\bar{6}2m$

$a = 9,650(5) \text{ \AA}$
 $c = 3,857(3) \text{ \AA}$
 $z = 3$

	x	y	z
Cs (3g)	0,5724(1)	0	0,5
Cr (3f)	0,2238(2)	0	0
F ₁ (3f)	0,8349(10)	0	0
F ₂ (3g)	0,2201(12)	0	0,5
F ₃ (6j)	0,4365(7)	0,1597(9)	0

Abb. 15: Zur Elementarzelle von CsCrF_4

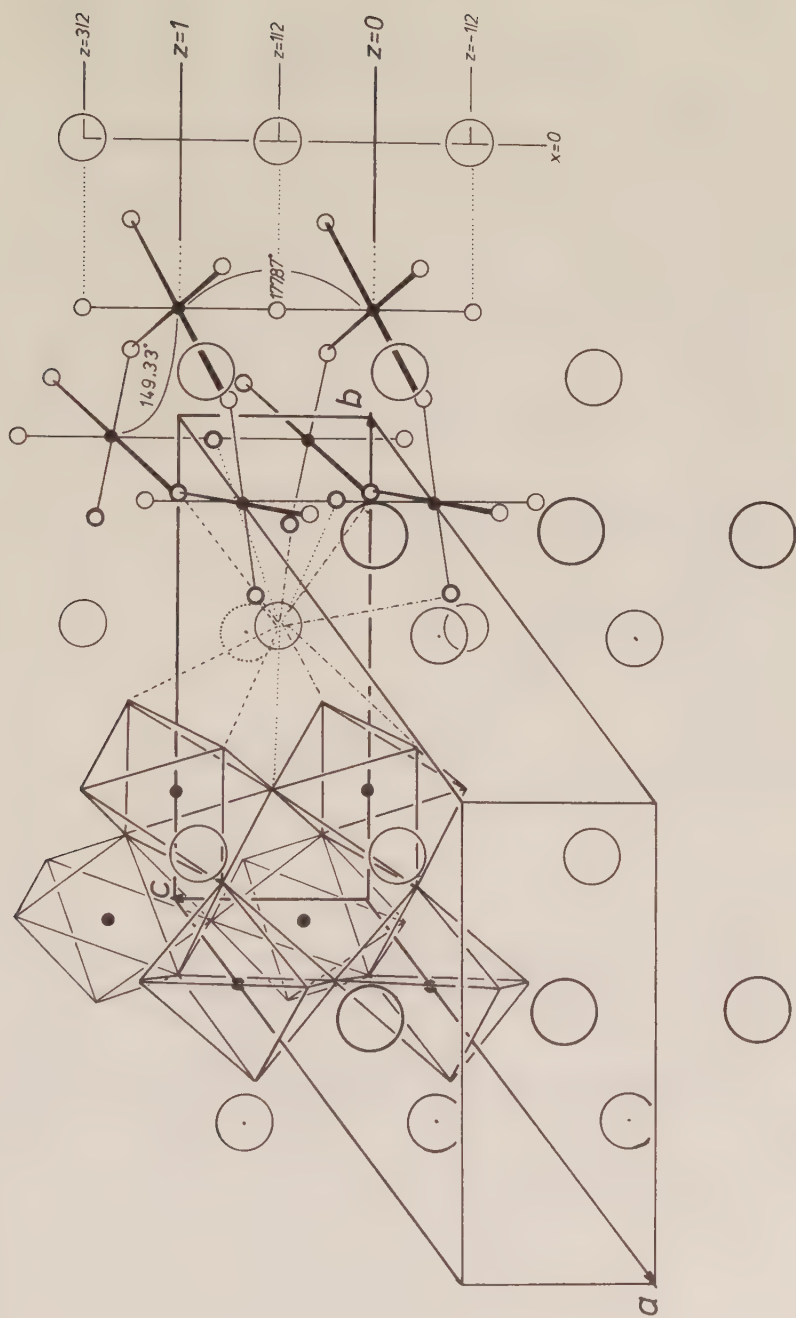


Abb. 16: Die CsCrF_4 -Struktur (Schrägbilddarstellung)

Tabelle 11:

CsCrF₄: Atomlageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen

a = 9,650 (5) Å, b = a (hex.), c = 3,857 (3) Å; RG P6̄2m (Nr. 189), Z = 3, F ₀₀₀ = 345										
Atom	Pos.	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cs	3g	0,57237 10	0,0	0,5	1,794 33	3,364 57	1,069 24	1,682 29	0	0
Cr	3f	22382 20	0	0	0,523 62	0,601 67	0,285 48	0,300 34	0	0
F1	3f	83493 100	0	0	1,372 359	0,601 310	1,946 329	0,300 155	0	0
F2	3g	22010 120	0	5	2,740 357	3,287 441	0,334 190	1,643 221	0	0
F3	6j	43654 70	15968 90	0	0,833 217	1,265 296	2,281 244	0,247 188	0	0

B_{ij}-Restriktionen:

Pos.	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	2B ₁₂	2B ₂₃	2B ₁₃
j				0	0	0
f, g	A	A	A	0	0	0

(Zur Bedeutung der B_{ij}-Werte s. S. 51)

Symmetrieeoperationen der Atomlagen:

6j	x, y, o; $\bar{y}$, x-y, o; $\bar{y}$, x-y, o; y-x, $\bar{x}$, o;
3g	y, x, o; $\bar{x}$, y-x, o; x-y, $\bar{y}$, o.
3f	x, o, 1/2; o, x, 1/2; $\bar{x}$, $\bar{x}$, 1/2.
	x, o, o; o, x, o; $\bar{x}$, $\bar{x}$, o.

Tabelle 12:

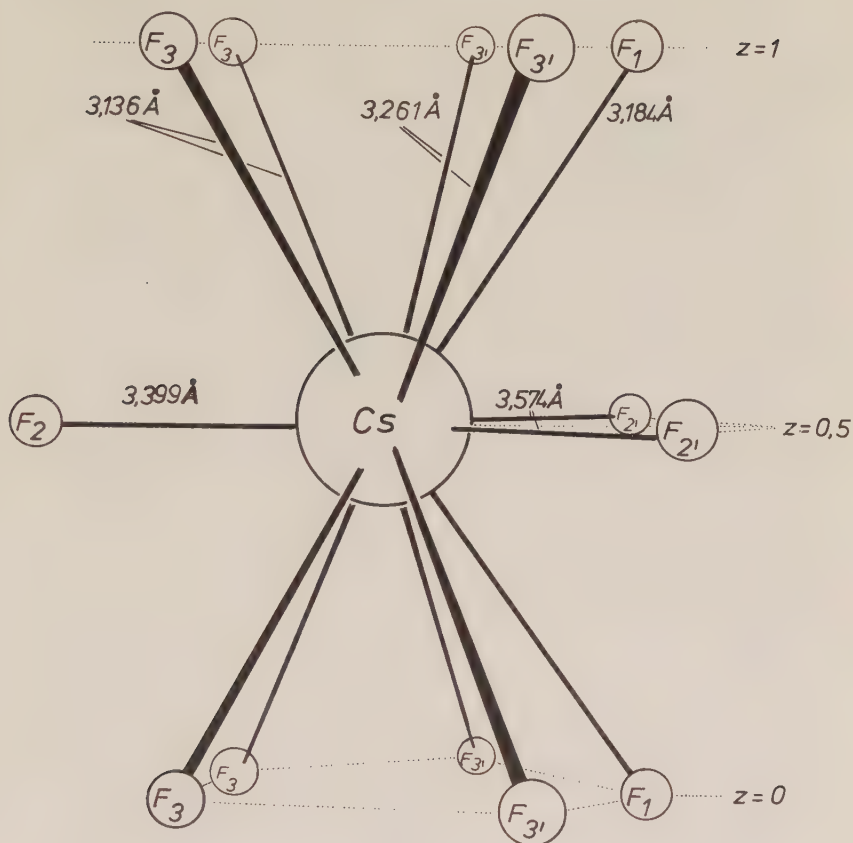
CsCrF₄: Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)
mit Standardabweichungen

Cr - F3 2x 1,851 (5)	Cs - F3 4x 3,136 (8)
Cr - F2 2x 1,929 (1)	Cs - F1 2x 3,184 (8)
Cr - F1 2x 1,940 (3)	Cs - F3 4x 3,261 (8)
Mittelwert: 1,907 (3)	Cs - F2 1x 3,399 (12)
F1 - F3 2x 2,646 (9)	Cs - F2 2x 3,574 (2)
F3 - F3 2,669 (15)	Mittelwert: 3,269 (7)
F2 - F3 4x 2,690 (68)	F1 - Cr - F3 2x 88,5 (4)
F1 - F2 4x 2,717 (6)	F1 - Cr - F1 90,7 (6)
F1 - F1 2,759 (17)	F3 - Cr - F3 92,3 (6)
Mittelwert: 2,696 (29)	F2 - Cr - F1 4x 89,2 (2)
Cr - F1 - Cr 149,3 (6)	F2 - Cr - F3 4x 90,7 (2)
Cr - F2 - Cr 177,9 (7)	F2 - Cr - F2 177,9 (7)
	F1 - Cr - F3 2x 179,2 (4)
Cr - Cr _{min.} 3,741 (3)	Cr - Cs _{min.} 3,877 (2)

In Tabelle 12 sind die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel mit ihren Standardabweichungen aufgeführt; sie wird ergänzt durch die Abbildungen 17 und 18, die die anionische Umgebung des Chroms und des Cäsiums in perspektivischer Darstellung zeigen.

Eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren F_o und $|F_c|$ findet sich im Anhang.

Abb. 18: Die Cäsiumkoordination in CsCrF_4



KOORDINATIONSZAHL: 13 [10+3]

mittlere Cs-F -Abstände:

3,196 Å (KZ=10)

3,269 Å (KZ=13)

$r_{\text{Cs}^{+}}^{(12)} + r_{\text{F}^{-}}^{(4)} = 3,19 \text{ Å}$

II. 5. d Ergebnisse und Diskussion - Vergleich mit NaCrF_4

Die resultierende CsCrF_4 -Struktur ist in den Abbildungen 14, 15 und 16 wiedergegeben. Die aus drei Oktaedern durch cis-Eckenverknüpfung gebildeten Ringe liegen in den Höhen $z = 0$ und 1 der Elementarzelle und sind durch die in $z = 1/2$ zwischen den Chromatomen liegenden Fluorliganden, d. h. über trans-ständige Oktaederecken miteinander verbunden. Dadurch entsteht eine Kettenstruktur, deren Dreierstränge unter Berücksichtigung der vier verbrückenden und zwei endständigen Liganden in jedem Oktaeder die Zusammensetzung $3 \cdot (\text{CrF}_{4/2}\text{F}_2) = (\text{Cr}_3\text{F}_{12})^{3-}$ besitzen. Die voneinander isolierten Ketten werden elektrostatisch durch die dazwischen eingelagerten Cäsiumionen zusammengehalten. Dabei sitzen die Cäsiumteilchen in Zentren pentagonaler Fluorprismen, ergänzen ihre so gebildete 10er-Koordination aber auf 13 durch drei weiter entfernte Anionen, nämlich die in gleicher z -Höhe mit ihnen befindlichen Oktaederspitzen der trans-Verknüpfung ("tri-capped pentagonal prism", s. Abb. 18 und 21).

Für die Koordinationszahl (KZ) zehn schwanken die Cs-F-Abstände zwischen $3,136$ und $3,261 \text{ \AA}$, bei einem Mittelwert von $3,196 \text{ \AA}$, der nur knapp 2% über der Summe von $3,14 \text{ \AA}$ der für $r_{\text{Cs}^+}(\text{KZ}=10) = 1,81 \text{ \AA}$ und $r_{\text{F}^-}(\text{KZ}=6) = 1,33 \text{ \AA}$ tabellierten Radien liegt (54). Unter Berücksichtigung der mit $3,399$ bzw. $3,574 \text{ \AA}$ weiter entfernten Liganden ergibt sich ein "tri-capped" pentagonales Prisma und ein Mittelwert von $3,269 \text{ \AA}$ für die Koordinationszahl 13. Nur wenig kleinere Mittelwerte sind mit $3,246 \text{ \AA}$ für die 12er-Koordination in der Schichtstruktur von CsFeF_4 (9) bzw. $3,23 \text{ \AA}$ in der Kettenstruktur von CsNiF_3 (6) beobachtet worden. Die Summe der Ionenradien für die Koordinationszahl 12 beträgt zum Vergleich $3,21 \text{ \AA}$ (mit $r_{\text{Cs}^+}(\text{KZ}=12) = 1,88 \text{ \AA}$ und $r_{\text{F}^-}(\text{KZ}=6) = 1,33 \text{ \AA}$ (54)).

Ein Blick auf die Chrom - Fluor - Abstände zeigt (Tab. 11, Abb. 17 und 19), daß bei CsCrF_4 ebenso wie bei NaCrF_4 die beiden endständigen Fluorliganden die kürzesten Abstände

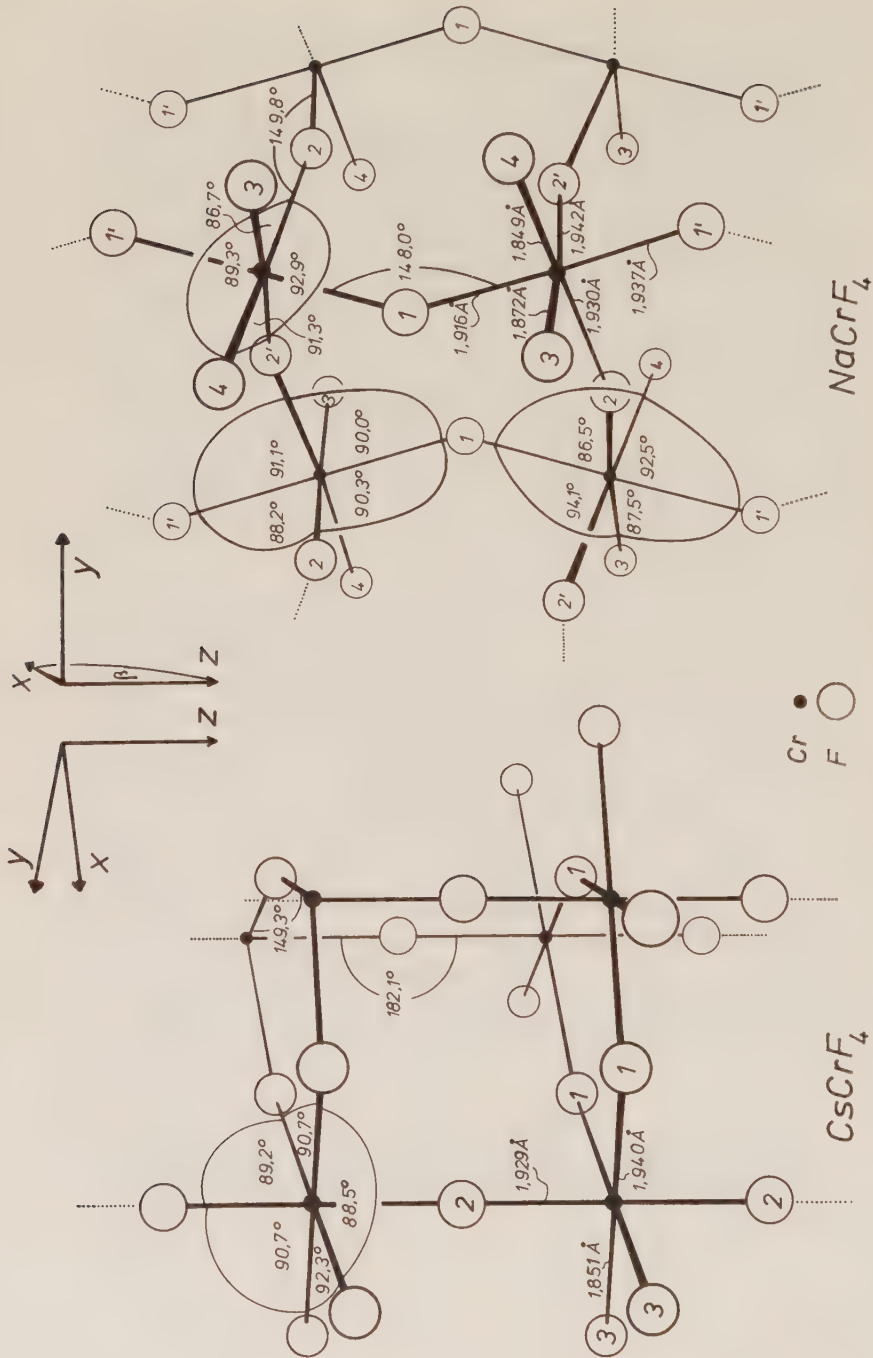
aufweisen, während die verbrückenden Fluoratomte weiter vom Zentralatom entfernt sind.

In Abbildung 19 ist nochmals ein Ausschnitt aus dem Dreierstrang der CrF_6 -Oktaeder in der CsCrF_4 -Struktur und zum Vergleich ein Detail der Struktur von NaCrF_4 wiedergegeben. In beiden Strukturen liegt eine trans-Eckenverknüpfung der Oktaeder in jeweils $[001]$ -Richtung und cis-Verknüpfung senkrecht dazu vor. Während sich bei CsCrF_4 die cis-Verknüpfung von je drei Oktaedern in der Ebene (001) zum Ring schließt, setzt sie sich bei NaCrF_4 unter Bildung einer Schichtstruktur längs $[010]$ unendlich fort ((2)). Eine ähnlich aufgeraute Schichtstruktur ist von BaZnF_4 (51), in der ebenfalls cis- und trans-Verknüpfung vorliegt, bekannt. Getrennt kommen beide Verknüpfungsarten übrigens in den Kettenstrukturen der beiden ternären Chrom(III)fluoride Rb_2CrF_5 (cis) (28) und CaCrF_5 (trans) (20a, 69) vor.

CsCrF_4 stellt dagegen einen neuen Strukturtyp mit einer isolierten dreifachen, nur über Ecken verknüpften Oktaederkette dar, wie sie in neuester Zeit von anderer Seite auch für KCrF_4 gefunden wurde (20). Die Struktur der Kaliumverbindung erweist sich dabei, wie schon die aus Röntgenpulveraufnahmen ermittelten Zellkonstanten (s. Tab. 1, S. 5) vermuten ließen, als Überstruktur des CsCrF_4 -Typs. Die Abweichungen beschränken sich allerdings nicht nur auf eine Verdoppelung der hexagonalen c-Achse infolge von Verschiebungen der in der CsCrF_4 -Struktur noch übereinanderliegenden Alkaliionen und Kippungen der Oktaeder gegen die c-Achse. Sondern damit verbunden tritt auch eine Symmetrierniedrigung ein: Die hexagonale CsCrF_4 -Zelle (a, c; $Z = 3$) wird zu einer achtfach vergrößerten orthorhombischen Zelle (a', b', c'; $Z = 24$) bei KCrF_4 . Dabei gilt:

$$a' = 2a; \quad b' = a \cdot \sqrt{3}; \quad c' = 2c.$$

Über Untersuchungen an RbCrF_4 (II), dessen Gitterkonstanten ebenfalls eine Beziehung zur CsCrF_4 -Struktur vermuten



lassen (s. Tab. 1, S. 5), wird im Anschluß (II. 6.) berichtet.

Eine andere Form der Kettenstruktur für Tetrafluorometallate ist von der Verbindung Na_2CuF_4 her bekannt (3). Hier liegen jedoch einfache, isolierte Ketten vor, die über Kanten der Oktaeder verknüpft sind, sodaß hier der Stöchiometrie ebenso Rechnung getragen ist wie in den erwähnten Schichtstrukturen durch zweidimensionale Eckenverknüpfung.

Eine zu CsCrF_4 und KCrF_4 (2o) analoge Tripelkette ist allerdings als Teil der Struktur von $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ (54a) bekannt, das in derselben Raumgruppe $P\bar{6}2m$ wie CsCrF_4 , jedoch mit verdoppelter c-Achse kristallisiert. In dieser Struktur, die durch Ersatz von 3 Ba^{2+} durch 6 K^+ "aufgefüllt" werden kann zu $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26} = 6 \text{KNbO}_4(\text{Si}_{2/3}\text{O}_{1/3})$ (17a), werden jeweils drei verschiedene NbO_4^{3-} -Dreifachstränge durch eine doppelttetraedrische Si_2O_7 -Gruppe zusammengekettet (Si - O - Si -Projektion längs [001] in x, y = 1/3, 2/3 und 2/3, 1/3 von Abb. 14, S. 73). Dadurch schließen sich die Seiten des in der CsCrF_4 -Struktur noch offenen pentagonalen Kanals, in dem die großen Alkali- bzw. Erdalkaliumionen sitzen. Analoge Verhältnisse liegen in den Verbindungen $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{B}_2\text{O}_{12} = 3 \text{KNbO}_4(\text{B}_{2/3})$ sowie $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{B}_2\text{O}_{12} = 3 \text{KNbO}_4(\text{B}_{2/3})$ vor, in denen das tetraedrisch koordinierte Silizium durch trigonal-planar koordiniertes Bor ersetzt ist (17e).

Ähnliche fünfseitige Tunnelröhren sind von den tetragonalen Wolframbronzen A_xWO_3 (A = Na, K; x $\approx$ 0,5) bekannt (44a), ebenso wie sechsseitige von den hexagonalen Bronzen (A = Rb, Cs; x $\approx$ 0,3) (44b). In beiden Bronzestrukturen kommen als kleinste - und unbesetzte - Kanäle aber auch Dreierstränge vor, nur daß sie dort nicht wie im CsCrF_4 isoliert, sondern direkt miteinander verknüpft sind (s. Abb. 2o, S. 86). Die CsCrF_4 -Struktur kann also aus der Bronzestruktur herausgeschält werden, wenn man deren Oktaederverknüpfungen in der hexagonalen Basis teilweise löst und damit von der Raumnetzstruktur MX_3^{n-} zur

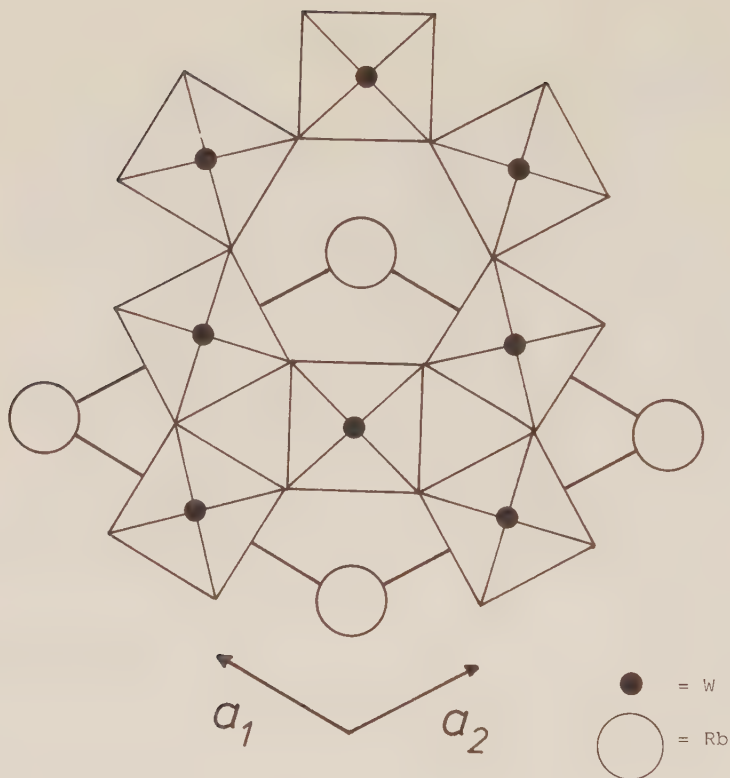


Abb. 20: Die Struktur von $\text{Rb}_{0.27}\text{WO}_3$ in $[001]$ -Projektion (44b)

Kettenstruktur MX_4^{m-} übergeht. Zur selben Stöchiometrie kann man aber auch gelangen, wenn man die Oktaederverknüpfung in der c-Achse der Bronzestruktur löst. Das Resultat ist dann eine Schichtstruktur mit Drei- und Sechsecksmaschen, wie sie, ausgehend von den Pyrochloren CsM(II)M(III)F_6 bzw. $\text{CsLi}_{0.5}\text{M(III)}_{1.5}\text{F}_6$ (4a, 6a, 17b), unlängst in der Struktur von $\text{CsNa}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{F}_6 = \text{Cs}_{2/3}\text{Na}_{1/3}\text{AlF}_4$

aufgefunden wurde (17c).

Eine Abwandlung dieser letztgenannten Schichtstruktur (vgl. Abb. 2o) zu einer mit Dreierschichten wird bei der Behandlung der Struktur von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ im Anschluß näher beschrieben (II. 9.).

Wie bereits gezeigt worden ist, kristallisieren die beiden Tetrafluorochromate NaCrF_4 und CsCrF_4 zwar in grundsätzlich voneinander verschiedenen Strukturen. Gemeinsam ist ihnen jedoch, daß jedes Oktaeder in ihnen über je zwei cis- und zwei trans-ständige Ecken mit Nachbaroktaedern verknüpft ist. Es ist bemerkenswert, daß sich dabei innerhalb der Standardabweichung in beiden Strukturen der gleiche Brückenwinkel von $\text{Cr} - \text{F} - \text{Cr} = 149,5 \pm 0,6^\circ$ für die cis-Verknüpfung einstellt. Dieser Wert entspricht dem Brückenwinkel von 150° , wie er sich bei planarer Verknüpfung idealer Oktaeder zu einem Sechsring mit C_3 -Symmetrie ergibt.

Die Planarität der Oktaederverknüpfung in der (001)-Ebene der CsCrF_4 -Struktur und die versteifende Wirkung der gebildeten Dreierketten bringen es mit sich, daß der Winkel $\text{Cr} - \text{F} - \text{Cr}$ der trans-Eckenverknüpfung im CsCrF_4 mit $177,9^\circ$ kaum von der Linearität abweicht. Dagegen findet sich hierfür im NaCrF_4 ein Brückenwinkel, der mit $148,0^\circ$ nur unwesentlich von dem der cis-Verknüpfung verschieden ist. Diesem Unterschied zwischen CsCrF_4 auf der einen und NaCrF_4 auf der anderen Seite ist es wohl zuzuschreiben, daß wegen der Begünstigung magnetischer Superaustauschwechselwirkungen durch lineare $\text{M} - \text{F} - \text{M}$ -Anordnung der Néelpunkt von CsCrF_4 ($T_N \sim 40 \text{ K}$) wesentlich höher liegt als der von NaCrF_4 ($T_N \sim 8 \text{ K}$) (31, 32).

Die Oktaederwinkel $\text{F} - \text{Cr} - \text{F}$ in der CsCrF_4 -Struktur weichen um maximal $2,3^\circ$ von 90 bzw. 180° ab. Stärker kommt eine Oktaederverzerrung in den unterschiedlichen $\text{Cr} - \text{F} -$ Abständen zum Ausdruck. Während die verbrückenden Liganden $1,940 \text{ \AA}$ (cis) bzw. $1,929 \text{ \AA}$ (trans) vom Zentralion entfernt sind, beträgt der Abstand zu den beiden endständigen cis-Liganden nur $\text{Cr} - \text{F} = 1,851 \text{ \AA}$. Bei NaCrF_4 lie-

gen bei stärker von 90 bzw. 180° abweichenden Oktaederwinkeln $F - Cr - F$ ($\pm 5^\circ$) fast dieselben Abstandsverhältnisse vor (1,936, 1,927 und 1,860 Å als Mittelwerte $Cr - F_{2/2'}$, $F_{1/1'}$ und $F_{3/4}$). Eher noch ausgeprägtere Unterschiede von etwa 0,1 Å zwischen den $M - F$ -Abständen verbrückender und endständiger Liganden sind in den Strukturen der Tetrafluoroferrate $AFeF_4$ ($A = K, Rb, Cs$) (9, 25) beobachtet worden. Im Vergleich zu der geringeren Aufspaltung bei den Tetrafluorometallaten(II) A_2MF_4 (11a, 68b) zeigt sich hier die erwartete, stärker kontrapolarisierende und damit abstandsdehnende Wirkung der dreiwertigen Übergangsmetallkationen.

Der Mittelwert des $Cr - F$ -Abstandes in $CsCrF_4$ (und $NaCrF_4$) stimmt mit 1,907 Å (1,908 Å) aber trotzdem ausgezeichnet mit dem Wert von 1,910 Å überein, der in der Inselstruktur des hexagonalen Elpasoliths Cs_2NaCrF_6 gefunden wurde (11, 23). Ebenso gut fügt sich der Abstand $Cr - F = 1,908$ Å in der Kettenstruktur von Rb_2CrF_5 (28) und 1,909 Å in $NaMnCrF_6$ (17b) hier ein, und auch die Angaben für $BaLiCrF_6$ (1,903 Å) (10) und $CaCrF_5$ (1,902 Å) (69) fallen noch etwa innerhalb der Standardabweichungen in denselben Bereich, der nur bei $MnCrF_5$ (1,894 Å) (22, 22a), Cr_2F_5 (1,892 Å) (55) und K_2NaCrF_6 (1,890 Å) (44) (nach früheren Angaben 1,933 Å (34)) unterschritten wird. Die beste Übereinstimmung mit der Summe der effektiven Radien (54) ergibt sich hierbei, wenn der Fluoridionenradius für die Koordinationszahl 2, $r_{F^-}(KZ=2) = 1,28_5$ Å zugrundegelegt wird, der zusammen mit $r_{Cr^{3+}}(KZ=6) = 0,61_5$ Å einen $Cr^{3+} - F^-$ -Abstand von 1,900 Å ergibt. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit dem für die binäre Verbindung CrF_3 gefundenen $Cr - F$ -Abstand von 1,900 Å (33) überein.

Es ist bereits erwähnt worden, daß im $CsCrF_4$ infolge der Eigenart der Oktaederverknüpfung zu Dreierketten ein relativ starres Gerüst vorgegeben ist, in dessen Lücken die großen Cäsiumionen recht gut hineinpassen. Dies zeigt die fast ideal lineare Anordnung der triangularen Cr_3^- bzw. F_3^- -Einheiten in der c-Richtung, die bei Substitution von

durch die kleineren Ionen Rb^+ (vgl. II. 6.) und insbesondere K^+ (2o) erheblich gestört wird. Im NaCrF_4 hingegen liegt eine stark verwinkelte Anordnung der CrF_6 -Oktaeder vor, obwohl eine cis-trans-Verbrückung zu aufgerauhten Schichten auch mit linear angeordneten $\text{Cr} - \text{F} - \text{Cr}$ -Brücken möglich wäre. Die Winkelung wird hier durch die kleinen Natriumionen bewirkt, die eine möglichst dichte Umgebung mit Fluoridionen anstreben. Da hierbei auch das CrF_6 -Oktaeder selbst stärker deformiert wird, als dies - im Vergleich der $\text{F} - \text{Cr} - \text{F}$ -Oktaederwinkel - bei CsCrF_4 der Fall ist, kann angenommen werden, daß das kleine und weniger polarisierbare Natriumion für einen besseren Ladungsausgleich zwischen den Ionen sorgt.

Zur quantitativen Überprüfung dieser Annahme eignet sich ein von A l l m a n n ausgearbeitetes und beschriebenes (1) Verfahren im Sinne einer modifizierten P a u l i n g'schen elektrostatischen Valenzregel (48a). Hierbei werden nicht nur die Wertigkeit ν und Koordinationszahl KZ des betreffenden Ions, sondern auch die Abstände L zu seinen Nachbarn berücksichtigt. Sind die einzelnen Abstände zwischen den zentralen und peripheren Teilchen der jeweiligen Koordinationspolyeder mit hinreichender Genauigkeit bekannt, so lassen sich die individuellen Bindungsvalenzen v_i ermitteln. Diese werden in dimensionslosen v.u. (= valence units) angegeben und sind durch folgende Beziehung definiert:

$$L(v) = L(1) - 2k \cdot \log v_i; \quad v_i = 10^{(L(1) - L(v))/2k}$$

Dabei bedeuten: $L(v)$ der jeweilige interatomare Abstand,
 $L(1)$ ein spezifischer, empirisch ermittelter (1) "Einwertigkeits"-Abstand ($v=1$),
 v_i die individuelle Bindungsvalenz und
 $2k$ ein empirischer Parameter (1).

In den untersuchten Beispielen wurde anstelle von $L(1)$ der mittlere Zentralion - Fluor -Abstand $\bar{L}(v)$ ($\bar{L}(v) = \sum L(v)/KZ$) verwendet, der später (s. S. 93) durch $\bar{L}(v)_{\text{kor}}$ ersetzt wurde.

Schreibt man: $v_i = 10^{(\bar{L}(v) - L(v))/2k},$

so erkennt man die physikalische Bedeutung des Inkrements $2k$ als ein ionenabhängiges Maß für die Empfindlichkeit, mit der Abstandsänderungen die Bindungsvalenz v beeinträchtigen.

Für die an den Beispielen NaCrF_4 , CsCrF_4 und später auch $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ (s. II. 9. c) durchgeführten Rechnungen wurden die tabellierten $2k$ -Werte (1) der Natrium- und Chromteilchen verwendet, während für Cäsium, das nicht mit aufgeführt ist, der Wert von Kalium eingesetzt wurde. Bei den Koordinationspolyedern der Alkalikationen Cs^+ und Na^+ wurden jeweils alle nächsten anionischen Nachbarn berücksichtigt, d.h. 13 um das Cäsium ("tri-capped" pentagonales Prisma) und acht um das Natrium (verzerrter Würfel). Zur Veranschaulichung dient Abbildung 21, die die Koordinationspolyeder von Cs^+ in CsCrF_4 schematisch (a) und als Körper (b) sowie die von Na^+ in NaCrF_4 in derselben Weise (c) bzw. in einer um 90° rotierten Perspektive (d) zeigt. In (e) ist die 8er-Koordination des Natriums in NaCrF_4 nochmals vereinfacht als stark verzerrter Würfel - oder besser: tetragonales Prisma mit leichter Verdrehung zum Antiprisma hin - dargestellt; die in (a) und (e) dick ausgezogenen bzw. gepunkteten Linien stellen dabei jeweils die Kante eines CrF_6 -Oktaeders dar. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der für NaCrF_4 und CsCrF_4 durchgeführten Berechnung der Bindungsvalenzen v_i aufgeführt. Die zunächst nach: (später nach (s. Tab. 13):)

$$v_i = 10^{(\bar{L}(v) - L(v))/2k}; \quad (v_i = 10^{(\bar{L}(v)_{\text{kor}} - L(v))/2k})$$

berechneten v_i -Werte sind dabei jeweils durch die reduzierte Koordinationszahl $\underline{KZ}_{ji}$ des zentralen Kations -

$$\underline{KZ}_{ji} = KZ_{ji}/v_j \quad (v_j = \text{Kationenwertigkeit}) -$$

dividiert und müssen folglich vor der Summenbildung mit den betreffenden Faktoren n_{ji} multipliziert werden, wobei gilt:

$$\sum n_{ji} = KZ_{ji}.$$

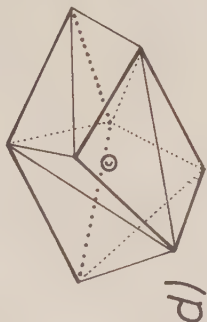
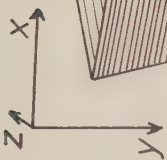
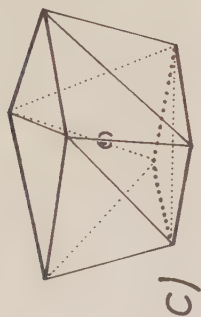
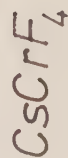
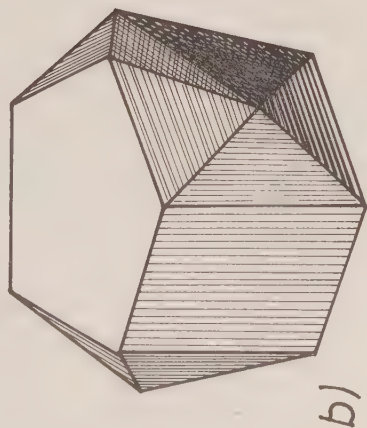
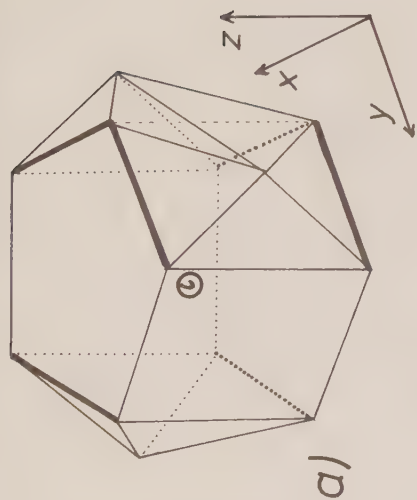


Abb. 21: Die Cs- und Na- Koordinationspolyeder in $\text{CsCrF}_4/\text{NaCrF}_4$

Tabelle 13:

NaCrF₄ und CsCrF₄: Bindungswerten v_i nach Allmann (1)

NaCrF ₄ :										
KZ (Σ) ji		6				8				(14)
Anionen i		Kationen j, L(1) <u>Cr</u> , 1,671 Å				<u>Na</u> , 1,532 Å				
		$\bar{L}(v)$ (Å)				2,533				
		2k (Å)				1,01				$v'_i = \Sigma n_{ji} v_i / \underline{KZ}_{ji}$
		1,908								
		0,78								
ij		n_{ij}	n_{ji}							
		$\bar{L}(v)$ (Å)	$\bar{L}(v)$ (Å)							
		$\bar{L}(v) - \bar{L}(v)$								
		$v_i / \underline{KZ}_{ji}$								
3	F1		1	1	1	1	1	1		
			1,916	1,937	2,514					
		-0,008	-0,029	0,019						
		0,48 ₅	0,45 ₆	0,10 ₂				1,048		
3	F2		1	1	1	1	1			
			1,930	1,942	3,120					
		-0,022	-0,034	-0,587						
		0,46 ₆	0,44 ₉	0,02 ₇				0,942		
4	F3		1	1	1	1	1	1	1	
			1,872	2,262	2,282	2,592				
		0,036	0,271	0,251	-0,059					
		0,55 ₃	0,19 ₀	0,18 ₁	0,08 ₉			1,013		
4	F4		1	1	1	1	1	1	1	
			1,849	2,218	2,349	2,926				
		0,059	0,315	0,184	-0,393					
		0,59 ₂	0,20 ₉	0,15 ₅	0,04 ₂			0,998		
(14)		$v'_j = \Sigma n_{ji} v_i / \underline{KZ}_{ji}$		3,00 ₀	+	1,00 ₁	=	4,00 ₁		
		$\bar{L}(v)$ (Å)		(1,906)		(2,444)				
		$\Delta \bar{L}(v)$ korr "		-0,002		-0,089				

CsCrF ₄ :										
KZ (Σ) ji			6		13		(19)			
Anionen i		Kationen j, L(1)		Cr, 1,669 Å		Cs, 2,024 Å				
		L(v) (Å)		1,907		3,269				
		2k (Å)		0,78		1,10 (±K)		v'i = Σ n _{ji} v _i / <u>KZ</u> _{ji}		
ij		n _{ij}	n _{ji}	2	2	2	2			
4	F1	L(v) (Å)		1,940	3,184					
		L(v)-L(v) (Å)		-0,033	0,085					
		v _i / <u>KZ</u> _{ji}		0,45 ₀	0,08 ₈			1,07 ₆		
5	F2			2	2	2	2	1	1	
				1,929	3,547	3,399				
				-0,022	-0,278	-0,130				
				0,46 ₅	0,03 ₅	0,05 ₅			1,06 ₃	
5	F3 (2x)			1	2	2	4	2	4	
				1,851	3,136	3,261				
				0,056	0,133	0,008				
				0,58 ₃	0,098	0,07 ₅			(2 · 0,93 ₁) = 1,86 ₂	
(19) v'j = Σ n _{ji} v _i / <u>KZ</u> _{ji}			3,00 ₀		+	1,00 ₁		=	4,00 ₁	
			L(v) (Å)		(1,904)		(3,249)			
			Δ L(v) korr "		-0,003		-0,020			

Die vertikal gebildeten Summen entsprechen der Valenz v'_j des jeweiligen Kations, die Horizontalsummen dem Valenzbetrag v'_i des betreffenden Anions. Bei idealem Ladungsausgleich sind die Summen der individuellen Bindungswalenzen $n_{ji} \cdot v_i / \underline{KZ}_{ji}$ gleich dem Wertigkeitsbetrag der einzelnen Ionen (v_j bzw. v_i).

Dabei lassen sich für die Kationen die idealen Ladungsverhältnisse durch Anpassung des experimentellen Abstandsmittelwertes ($\bar{L}(v) \longrightarrow \bar{L}(v)_{\text{korrr}}$) und Anwendung der Beziehung (bzw. mit $\Delta \bar{L}(v) = \bar{L}(v)_{\text{korrr}} - \bar{L}(v)$)

$$v_i = 10^{(\bar{L}(v)_{\text{korrr}} - L(v))/2k} \left(= 10^{(\bar{L}(v) - L(v) + \Delta \bar{L}(v))/2k} \right)$$

schaffen. Aus dem Abstand $\bar{L}(v)_{\text{korrr}}$, der einer Bindungswalenz von $\underline{KZ}^{-1}$ entspricht, läßt sich nach der Beziehung

$$\bar{L}(v)_{\text{korrr}} = L(1) - 2k \cdot \log v_i (\underline{KZ})$$

die einer Valenz von 1 entsprechende Länge $L(1)$ berechnen. Die Bindungswalenzen $v_i / \underline{KZ}_{ji}$ in Tabelle 13 sind auf die angegebenen $\bar{L}(v)_{\text{korrr}}$ -Werte normiert.

Die Ergebnisse der Rechnungen für NaCrF_4 und CsCrF_4 zeigen, daß die Anionenladungen innerhalb weniger Prozent ausgeglichen sind; bei CsCrF_4 sind die Abweichungen etwas höher.

Zwar sind in beiden Strukturen die CrF_6 -Oktaeder nach demselben Muster verknüpft, und die Alkalikationen Na^+ bzw. Cs^+ besitzen die gleiche Ladung (+1); sie unterscheiden sich jedoch erheblich in ihrer Größe und somit auch in ihrer polarisierenden Wirkung. So findet sich z.B. im CsCrF_4 ein stabiles Gerüst aus Dreierketten von CrF_6 -Oktaedern mit vorliegenden Lücken, in die ein Cäsiumion jeweils recht gut hineinpaßt. Die Cäsiumionen sind selbst sehr groß und leicht polarisierbar; sie füllen diese nicht ideal angepaßten Lücken ohne erkennbare Deformation der Kettenstränge aus. Im NaCrF_4 hingegen bewirkt das kleine, stark polarisierende Natriumatom eine erhebliche Deformation sowohl der Oktaederschichten als auch - im Vergleich zu CsCrF_4 - der Oktaeder selbst. Hier bestimmt

also das Natriumion in entscheidendem Maße seine Umgebung mit, weil es sich ihr viel weniger gut als das große Cäsiumion durch Polarisierbarkeit anpassen kann. Insofern stellen sich für die Natriumverbindung viel eher Verhältnisse ein, die dem von Punktladungsvorstellungen ausgehenden Rechenverfahren entsprechen. Die größten Abweichungen der Fluoridionen-Bindungsvalenzen vom Idealwert 1 im Falle des CsCrF_4 sind dann gerade als Hinweise auf stärkere Polarisierungseffekte zu deuten.

II. 6. Einkristallzüchtung und strukturelle Untersuchungen an RbCrF_4 (II)

Nach erfolgreicher Einkristallsynthese und Strukturaufklärung an NaCrF_4 (s. II. 4.) und CsCrF_4 (s. II. 5.) wurde nun versucht, Einkristalle auch von den Verbindungen KCrF_4 und RbCrF_4 darzustellen, was aufgrund der früher erörterten Überlegungen (s. II. 1., S. 37 f.) zunächst zurückgestellt worden war. Die aus Röntgenpulverdaten ermittelten Gitterkonstanten (5, 31, 32, 37, s. Tab. 1, S. 5) lassen im Falle von RbCrF_4 (II) eine Beziehung zur CsCrF_4 -Struktur vermuten, wie sie für KCrF_4 inzwischen schon durch Untersuchungen anderer Autoren (20) erwiesen ist.

Aus diesem Grunde fiel die Wahl zunächst auf RbCrF_4 , das auch durch seine Dimorphie interessant ist. Die beiden Modifikationen (I) und (II) sollten sich nicht nur durch ihre Gitterkonstanten, sondern bereits durch ihre Kristallform leicht unterscheiden: Die Tieftemperaturmodifikation (I) (α - (37)) ließ Blättchen erwarten, wie dies bei TlAlF_4 der Fall ist und mit einem bevorzugten Wachstum in den Richtungen der trans-trans-Eckenverknüpfung der Oktaeder in Einklang steht (vgl. S. 33), während die Modifikation (II) (Hochtemperatur, β - (37)) wie CsCrF_4 in Form von Nadeln kristallisieren sollte.

Als Ausgangsmaterial für die Einkristallsynthese von RbCrF_4

diente ein aus RbHF_2 und CrF_3 dargestelltes Pulverpräparat (s. I. 7., S. 16), das sich lückenlos mit den Gitterkonstanten der (I)-Modifikation indizieren ließ (5, 31, 32, 37). Die Probe wurde nach Trocknen im Hochvakuum bei 150° in einer zugeschweißten Platinampulle auf 1040° erhitzt, mit $3,8^\circ/\text{h}$ auf 930° abgekühlt und auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Der Temperaturgradient $\frac{\Delta T}{\Delta z}$ betrug vor (nach) der langsamen Abkühlung rund 26 (24) $^\circ/\text{cm}$, die Füllhöhe der Probe ca. 20 mm. Nach den angegebenen thermischen Daten (37) (vgl. Abb. 7, S. 39) befand sich bei Maximaltemperatur die gesamte Probe in der Schmelze, während sie bei Endtemperatur größtenteils erstarrt sein mußte, jedoch noch über der kritischen eutektischen Temperatur von 879° (59 Mol-% RbF) (37) und dem peritektischen Punkt von 906° (56 Mol-% RbF) (37) lag. Auf diese Weise sollte verhindert werden, daß sich die benachbarten Verbindungen $\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$ - ggf. auch Rb_2CrF_5 und Rb_3CrF_6 - auf der einen und $\text{Rb}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ (35, 37, 28) auf der anderen Seite von der 1:1-Zusammensetzung bildeten und bereits gewachsene RbCrF_4 -Kristalle zerstörten.

Die Sinterkuchen mehrerer Ansätze, die in der oben beschriebenen Weise behandelt wurden, bildeten - ähnlich wie zuvor bei CsCrF_4 - dunkelgrüne, zusammengebackene Faserbündel, die zum Teil zu trennen waren. Die einzelnen Individuen erinnerten in Form, Farbe und Größe an CsCrF_4 -Einkristalle und zeigten im durchscheinenden polarisierten Licht den gleichen dichroitischen Effekt (s. II. 5. b, S. 69).

Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Proben waren linienreicher als die von CsCrF_4 angefertigten und zeigten Spuren der tetragonalen (I)-Modifikation von RbCrF_4 , während die übrigen Reflexe mit den von de Kozak angegebenen (37) hexagonalen Gitterkonstanten der (II)-Form

$$a = 9,37 \text{ \AA}, c = 7,50 \text{ \AA}$$

indiziert werden konnten, die nach Verfeinerung auf

$$a = 9,38_8 \text{ \AA}, \quad c = 7,53_1 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,80$$

auch später für die Auswertung von Einkristallintensitätsdaten verwendet wurden. Die Übereinstimmung der an dem nicht ganz röntgenreinen Produkt pyknometrisch bestimmten Dichte von

$$\rho_{\text{pyk}} = 3,62 \text{ g/cm}^3$$

mit der für einen Zellinhalt von sechs Formeleinheiten berechneten Dichte

$$\rho_{\text{rö}}(Z=6) = 3,699 \text{ g/cm}^3$$

kann noch als befriedigend gelten.

Drehkristallaufnahmen um die Nadelachse bestätigten die Vermutung, daß diese mit der c-Achse identisch war. Die gegenüber CsCrF_4 verdoppelte c-Achse konnte ebenfalls eindeutig gefunden werden, jedoch waren die Intensitäten der ungeraden Schichten ($l = 2n+1$) recht schwach. Dies ließ darauf schließen, daß die Abweichungen von der CsCrF_4 -Struktur nicht sehr groß waren. Die um $[001]$ als Schwenkachse mit Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) hergestellten Weissenbergaufnahmen ähnelten in den geraden Schichten ($l = 0$ und 2) denen von CsCrF_4 ($l = 0$ und 1), wobei jedoch zusätzliche schwache Reflexe auftraten, die eine Vergrößerung der Zelle in der (001) -Ebene verlangten. Die Intensitäten der Reflexe ließen, soweit sie nicht durch Absorptionsfehler verfälscht waren, Verletzungen der bei CsCrF_4 beobachteten hexagonalen Symmetrie vermuten. Die Weissenbergaufnahmen der ungeraden Schichten ($l = 1$ und 3) ließen nur sehr wenige schwache Reflexe erkennen, die sich kaum vom Untergrund abhoben. Obwohl es nicht gelungen war, anhand der Filmaufnahmen mehrerer Exemplare eindeutig die Elementarzelle festzulegen, wurden drei ausgewählte Kristalle auf einem Vier-

kreisgoniometer Philips PW 1100 des Fachbereichs Geowissenschaften der Marburger Philipps-Universität näher untersucht. Die Abmessungen der nadelförmigen Kristalle betrugen jeweils ca. 0,8 mm Länge bei einer maximalen Breite von 0,04 mm.

Auch mit dem automatisch arbeitenden Suchprogramm war es nicht möglich, eine brauchbare Zelle zu finden. Unter Diskriminierung aller schwachen Reflexe konnte jeweils die hexagonale Pseudozelle von CsCrF_4 gefunden werden, wobei allerdings festzustellen war, daß auch Reflexe verzwillingter und um die c-Achse um ca. $3...5^\circ$ gegeneinander verdrehter Individuen auftraten. Hingegen waren merkwürdigerweise keine Reflexe der in c verdoppelten Zelle mit ungeradem l ($2n+1$) zu finden, auch dann nicht, wenn die Zelle in der (001)-Ebene vergrößert oder in entsprechende orthorhombische Zellen transformiert worden war. Obwohl dies im Widerspruch zu den Filmaufnahmen stand und die wahre Elementarzelle in der (001)-Ebene nicht bestimmt werden konnte, sollte eine Datensammlung auf der Basis der CsCrF_4 -analogen Pseudozelle Aufschluß über die vermutete Beziehung zum CsCrF_4 -Typ geben. Da in den verschiedenen Proben kein besseres Exemplar zu finden war, wurde einer der drei bereits näher untersuchten Einkristalle ausgewählt. Unter Verwendung graphitmonochromatisierter Molybdänstrahlung ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$) wurden alle Reflexe $\pm h$, $\pm k$ und $\pm l$ im Winkelbereich $1^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ aufgenommen und zu einem Datensatz von 96 Reflexen hkl ($0 \leq h, k \leq 9$; $0 \leq l \leq 4$) gemittelt. Mit dem Lorentz-Polarisations-(Monochromator)-korrigierten Intensitätsdatensatz wurde unter Verwendung der Atomformfaktoren von Cromer und Waber (19) und den CsCrF_4 -Koordinaten als trial-Parametern im X-RAY-70-Programmsystem (55a) eine Verfeinerung vorgenommen. Nachdem eine Übereinstimmung von $R < 3\%$ erzielt worden war, wurde versucht, die verdoppelte c-Achse mit zu berücksichtigen und so die Überstruktur wenigstens teilweise zu erfassen, obwohl

nach der Datensammlung keine Reflexe mit ungeradem l in der größeren Zelle zur Verfügung standen.

Davon ausgehend, daß die Anordnung der CrF_6 -Oktaeder auch in Dreierketten erfolgt, könnte eine Überstruktur des CsCrF_4 -Typs durch Verschiebung der übereinanderliegenden Alkalikationen und Winkelung der geradlinig verlaufenden Oktaederstränge entstehen. Dabei wäre zu erwarten, daß die aus drei Chrom- und drei cis-verbrückenden Fluorteilchen gebildeten Sechsringe sich kaum wellen, während ein Kippen der Oktaeder durch Verschieben der trans-verbrückenden Fluoridionen senkrecht zur c -Achse und Anheben bzw. Absenken der endständigen Fluorliganden in Richtung der c -Achse die für das Rubidium zu große Koordinationszahl von 13 erniedrigen könnte.

Nach Umindizierung des Datensatzes ($l' = 2 \cdot l$) wurde in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ (Nr. 190) (27) ein solches Modell vorgegeben, das sich mit isotropen Temperaturfaktoren auf einen R -Wert von 0,20 verfeinern ließ. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Annahme einer Überstruktur des CsCrF_4 -Typs für RbCrF_4 (II) grundsätzlich richtig ist. Jedoch war eine vollständige Strukturbestimmung von RbCrF_4 (II) wegen der zu schlechten Qualität der Kristalle nicht möglich.

Über Mißerfolge bei der Darstellung von RbCrF_4 und insbesondere KCrF_4 in Form von Einkristallen wird auch von anderer Seite berichtet (65, 66). Während nach dem bei CsCrF_4 angewandten Verfahren immerhin Kristalle zu erhalten sind, die sich mittels Röntgenfilmaufnahmen eindeutig als Hochtemperaturmodifikation (II) identifizieren lassen, ist es bisher niemandem gelungen, aus langsam abgekühlten Schmelzen auch brauchbare Einkristalle der Tieftemperaturmodifikation (I) darzustellen.

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen an RbCrF_4 (II) sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Da es sich - wie auch der negative Temperaturfaktor von F2 zeigt - um ein noch unzureichendes und noch nicht zu Ende verfeinertes Modell handelt, sind die resultierenden Abstände mit Vorbehalt aufzunehmen. Immerhin liegen die $\text{Cr} - \text{F}$ -Abstände

Tabelle 14:

RbCrF₄ (II): Atomlagen und interatomare Abstände (Å)
und Winkel (°) nach dem CsCrF₄-Modell

a = 9,38₈ Å, b = a (hex.), c = 7,53₁ Å, RG: P6₃2c (Nr. 190)
Z = 6, F₀₀₀ = 582, 96 Reflexe hk(l=2n), R = 20 %, R_w = 23 %. ^{*)}

Atom	Pos.	x	y	z	B _{isotrop}
Rb	6h	0,5877 31	0,0385 35	0,25	1,22 54
Cr	6g	2247 32	0	0	0,83 53
F1	6g	8363 100	0	0	1,35 1,74
F2	6h	2733 175	0730 218	25	-1,99 2,84
F3	12i	4571 88	1839 87	0107 108	2,83 2,08

Cr - F1	2x	1,889	Rb - F2	1x	2,760
Cr - F2	2x	1,977	Rb - F3	2x	2,824
Cr - F3	2x	1,995	Rb - F3'	2x	2,880
Mittelwert:		1,96	Rb - F2'	1x	3,126
			Rb - F1	2x	3,156
F2 - Cr - F2		173,4	Rb - F3''	2x	3,281
Cr - F2 - Cr		144,4	Rb - F3'''	2x	3,370
Cr - F1 - Cr		150,4	Mittelwert:		3,08 (KZ = 12)

^{*)} Eine Gegenüberstellung beobachteter und berechneter Struktur Faktoren F₀ und [F_c] dieser vorläufigen Verfeinerung findet sich im Anhang (Tab. 38, S. 185).

im richtigen Bereich, und die Rb - F -Abstände zeigen gegenüber Cs - F in CsCrF_4 eine Tendenz zur Verkürzung bei gleichzeitiger Verkleinerung der Koordinationszahl.

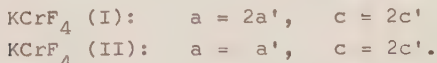
Auch die von de Kozak bei RbCrF_4 beobachtete Dimorphie (37) konnte eindeutig bestätigt werden: Die Umwandlung von der tetragonalen (I)-Form in die pseudo-hexagonale (II)-Modifikation verläuft fast quantitativ, wenn man das Präparat bei über 1000° aufschmilzt, stets oberhalb $930\ldots 950^\circ$ hält und schließlich auf Zimmertemperatur abschreckt. Danach scheint die Vermutung, die Umwandlungstemperatur von



liege in unmittelbarer Nähe des mit 978° angegebenen (37) Schmelzpunktes, nicht zuzutreffen, da die Probe längere Zeit bei 930° getempert wurde, ohne daß sich nennenswerte Anteile der Tieftemperaturmodifikation bildeten.

II. 7. Züchtungsversuche von KCrF_4 -Einkristallen

Nachdem strukturelle Untersuchungen an RbCrF_4 (II) nur zu Teilergebnissen geführt hatten, wurde versucht, auch von der verbleibenden, nach Röntgenpulveraufnahmen hexagonal zu indizierenden Verbindung KCrF_4 (32, 37) Einkristalle herzustellen. Die Gitterkonstanten der beiden Formen von KCrF_4 (37, vgl. Tab. 1, S. 5) sind bis auf die verdoppelte hexagonale a-Achse in der Tieftemperaturmodifikation (I) sehr ähnlich und lassen sich mit der hexagonalen Zelle von CsCrF_4 (a' , c') in Zusammenhang bringen:



Am Beispiel des in der hexagonalen Pseudozelle mit ähnli-

chen Gitterkonstanten wie KCrF_4 (II) (37) indizierten RbCrF_4 (II) konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das Auftreten einer Überstruktur des CsCrF_4 -Typs mit den kleineren Abmessungen des Rubidiumions zusammenhängt, das die 13er-Lücke nur unvollkommen auszufüllen vermag (s. II. 6., S. 94 ff.). Für das noch kleinere Kaliumion gilt dies sicher in verstärktem Maße. Hier sollte daher die Verzerrung der CsCrF_4 -Struktur, durch die die kleineren Alkaliionen ihre koordinative Absättigung zu verbessern trachten, noch ausgeprägter sein.

Die KCrF_4 -Struktur konnte in neuester Zeit von anderer Seite bestimmt werden (20). In der Kurzmitteilung finden sich jedoch keine detaillierten Angaben über die Atomlagen und die Kaliumkoordination. Die orthorhombische Elementarzelle der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma (27) entspricht in ihren Abmessungen einer orthohexagonalen Aufstellung der oben als Form (I) bezeichneten Modifikation, wobei $c/a = 1,166$ deutlich vom speziellen Wert $2/\sqrt{3} = 1,155$ abweicht:

$$a = 15,76 \text{ \AA}, \quad b = 7,43 \text{ \AA}, \quad c = 18,38 \text{ \AA}, \quad z = 24.$$

Charakteristisches Merkmal der Struktur sind längs [010] verlaufende Dreierketten verknüpfter Oktaeder, die im Gegensatz zu CsCrF_4 in der Richtung der trans-Verknüpfung mit $\text{Cr} - \text{F} - \text{Cr} \approx 140^\circ$ gewinkelt sind. Außerdem sind die Cr_3 -Dreiecke in den (001)-Ebenen abwechselnd invers zueinander angeordnet.

Eigene Kristallzüchtungsversuche gingen von KCrF_4 -Schmelzen aus, die auf 960° erhitzt, mit $3,2^\circ/\text{h}$ auf 840° abgekühlt und nach längerer Haltezeit auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurden. Auf von anderer Seite angewandte Verfahren (65) der Züchtung von KCrF_4 -Kristallen aus PbCl_2 -Schmelzen, die schließlich ein zur Strukturermittlung geeignetes (20) Exemplar lieferten, wurde verzichtet, da sich offenbar der Einbau von Pb(II) -Ionen nicht mit Sicherheit vermeiden ließ (65).

Ähnlich wie die Versuche mit CsCrF_4 und RbCrF_4 lieferten auch unsere Ansätze aus KCrF_4 -Schmelzen nadelförmige, sehr kleine Kristalle - allerdings in weit geringerer Anzahl. Nur ein Exemplar konnte gefunden werden, das bei äußerlich regelmäßigen Formen auch im durchscheinenden polarisierten Licht gleichmäßige Auslöschung sowie den bei CsCrF_4 und RbCrF_4 (II) beobachteten Grün-Violett-Dichroismus zeigte (S. 69, 95). Die Abmessungen dieses Kristalls betrugen 0,3 mm in der Länge bei einem Durchmesser von weniger als 0,01 mm. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit der Nadelachse als Drehachse wiesen Ähnlichkeiten mit RbCrF_4 (II) auf und ließen eine Verzwillingung des Kristalls erkennen, wobei das geschätzte Verhältnis der beiden Individuen bei etwa 2:1 lag. Trotzdem wurden an diesem Kristall Intensitätsdaten gesammelt, da sich in verschiedenen Ansätzen kein besseres Exemplar finden ließ. Die Arbeiten wurden auf einem Vierkreisgoniometer Philips PW 1100 (Fachbereich Geowissenschaften der Marburger Philipps-Universität) durchgeführt. Dabei wurden zunächst die orthorhombischen Gitterkonstanten

$$a = 19,04_3 \text{ \AA}, \quad b = 15,73_2 \text{ \AA}, \quad c = 7,47_5 \text{ \AA}$$

ermittelt. Die beobachteten Auslöschungsregeln - auf den Röntgenfilmaufnahmen wie bei der Datensammlung -

$$hkl: \quad h + l \neq 2n$$

ließen eine B-Zentrierung erkennen und waren unter anderem mit der Raumgruppe $\text{Amm}2$ (Nr. 38 (27)) in der Aufstellung $B2mm$ vereinbar. Die ermittelten Gitterkonstanten konnten jedoch nur noch näherungsweise mit den von der K o - z a k angegebenen Werten (37) für KCrF_4 (I) bzw. (II) in Verbindung gebracht werden, wie sich am besten durch Vergleich der Zellvolumina zeigen läßt. Dabei sind die Ergebnisse der Strukturaufklärung von KCrF_4 mit angeführt;

das hierbei ermittelte Zellvolumen (2o) liegt zwischen den Werten der von anderen Autoren angegebenen beiden Modifikationen (I) und (II) (37). Danach muß bezweifelt werden, ob die Dimorphie von KCrF_4 überhaupt reell ist.

Tabelle 15:

Gitterkonstanten und Zellvolumina von KCrF_4

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Z
KCrF_4 (II) (37)	9,12	hex.	7,40	2132/4	24/4
KCrF_4 (2o)	15,76	7,43	18,38	2152	24
KCrF_4 (I) (37)	18,33	hex.	7,48	2176	24
eigener Kristall (24 KCrF_4 + 4 KF)	19,04 ₈	15,73 ₂	7,47 ₅	2240	(24')

Jenseits der Fehlergrenzen liegt aber die Abweichung zum Zellvolumen, das an der genannten selbst dargestellten Einkristallnadel ermittelt wurde. Während schon bei dem strukturell gesicherten KCrF_4 , $Z = 24$ (2o), das Volumen der binären Komponenten ($24 \text{ KF} + 24 \text{ CrF}_3 = 24 \cdot (38,15 + 46,3) \text{ Å}^3$ (2ob) = 2027 Å^3) um 6,2 % überschritten wird, liegt das Volumen des eigenen Kristalls um 10,5 % höher. Obwohl auch bei den ternären Chrom(III)fluoriden NaCrF_4 (+ 6,1 %), RbCrF_4 (II) (+ 5,1 %), CsCrF_4 (+ 3,1 %) und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ (+ 7,2 %) die in Klammern angegebenen Volumvergrößerungen beobachtet wurden, ist eine derartige Aufweitung um mehr als 10 % gegenüber den binären Komponenten unwahrscheinlich. Es lag daher nahe, hier keine weitere KCrF_4 -Modifikation, sondern eine abweichende Zusammensetzung anzunehmen.

Der 1:1-Stöchiometrie am nächsten benachbart ist die von 7:6, die zwar bisher nicht im System KF/CrF_3 , wohl aber schon bei RbF/CrF_3 aufgefunden worden ist (35, 37). Für

(Forts. S. 106)

Tabelle 16:

Die Raumgruppe Amm2 (27) (Nr. 38) in der Aufstellung B2mm

Koordinaten äquivalenter Lagen:		Auslöschungsregeln:	
Pos.	$(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$	hkl	$h+l \neq 2n$
8f	$x, y, z; x, \bar{y}, \bar{z}; x, \bar{y}, z; x, y, \bar{z}.$	hol	$(h+l \neq 2n)$
4e	$x, \frac{1}{2}, z; x, \frac{1}{2}, \bar{z}.$	hko	$(h \neq 2n)$
4d	$x, 0, z; x, 0, \bar{z}.$	okl	$(l \neq 2n)$
4c	$x, y, 0; x, \bar{y}, 0.$	oko	keine Bedingung
2b	$x, \frac{1}{2}, 0.$	ool	$(l \neq 2n)$
2a	$x, 0, 0.$	hoo	$(h \neq 2n)$

Erläuterungen zur nebenstehenden Tabelle 17:

Die Koordinaten der Kationen sind so gewählt, daß sie alle in derselben Achtelzelle liegen:

$$0 \leq x \leq 0,5; \quad 0 \leq y \leq 0,5; \quad 0 \leq z \leq 0,5.$$

Die Koordinaten der Fluoratome entsprechen den Positionen in der Umgebung der so festgelegten Kationen.

Die freien Lageparameter sind mit drei Kommastellen angegeben; dabei sind alle x- und y-Koordinaten verfeinerte Werte. Lediglich der x-Parameter der Cr-3-Lage ist bei 0,0 festgehalten, jedoch nicht symmetriebedingt, sondern um den Koordinatenursprung in der x-Richtung zu definieren. Die mit hko-Reflexen nicht verfeinerbaren freien z-Parameter sind einer vorgegebenen Kippung der Oktaeder gegen die c-Achse angepaßt.

Die verfeinerten B-Werte der Kationen sind mit zwei Kommastellen angegeben. Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf das Ergebnis einer Verfeinerung aller freien Lageparameter außer den z-Koordinaten bei festgelegten Temperaturfaktoren.

Tabelle 17:

K₇Cr₆F₂₅: Atomlageparameter und Temperaturfaktoren in
der Raumgruppe B2mm (Nr. 38 (Amm2))

Atom	Pos.	x	y	z	B	(B)
K 1	2a	0,345	0,0	0,0	0,46	(2,0)
K 11	2a	350	0	5	2,0	(2,0)
K 2	2b	089	5	5	-0,57	(2,0)
K 12	2b	100	5	0	2,0	(2,0)
K 3	4c	195	196	0	2,19	(2,0)
K 4	4c	133	222	5	3,28	(2,0)
K 5	4c	416	288	0	1,77	(2,0)
K 6	4c	093	337	0	4,07	(2,0)
K 7	4c	304	139	5	3,10	(2,0)
Cr 1	4d	160	0	250	1,83	(1,0)
Cr 2	4e	419	5	250	0,77	(1,0)
Cr 3	8f	000	123	250	1,06	(1,0)
Cr 4	8f	251	387	250	1,31	(1,0)
F 10	2a	121	0	0	1,5	
F 15	2a	174	0	5	1,5	
F 11	8f	107	086	250	1,5	
F 12	8f	235	086	230	2,5 ¹	
F 20	2b	416	5	0	1,5	
F 25	2b	448	5	5	1,5	
F 21	8f	349	411	260	1,5	
F 22	8f	489	416 ⁻	230	2,5	
F 30	4c	-0,061	160	0	1,5	
F 35	4c	0,019	109	5	1,5	
F 31	4d	-0,029	0	250	1,5	
F 32	8f	-0,096	148	270	2,5	
F 33	8f	0,030	241	270	2,5	
F 40	4c	222	414	0	1,5	
F 45	4c	268	358	5	1,5	
F 41	4c	238	5	260	1,5	
F 42	8f	165	357	270	2,5	
F 43	8f	277	277	230	2,5	
F 50	4c	422	291	5	2,5	
					R (%)	12,8 (13,8)
					R _w (%)	12,4 (13,1)

die Zusammensetzung $K_7Cr_6F_{25}$ errechnet sich ein Zellinhalt von $Z = 4$ Formeleinheiten ($K_{28}Cr_{24}F_{100}$) für den von uns untersuchten Einkristall und eine Volumaufweitung von 2,8 % gegenüber der Summe $28 KF + 24 CrF_3$ (2ob) ($2179 \text{ \AA}^3$) bzw. eine Kontraktion von 2,8 % im Vergleich zu $4 KF$ (2ob) + $24 KCrF_4$ (2o) ($2305 \text{ \AA}^3$). Unter dem Aspekt der Volumsbilanz ist die Zusammensetzung $K_7Cr_6F_{25}$, wenn sie für den beschriebenen Einkristall zutrifft, vernünftig und stabiler als $KCrF_4$.

Eine vorläufige Bestätigung dieser Zusammensetzung konnte durch Auswertung der Einkristallintensitäten gewonnen werden. Mit einem von der $CsCrF_4$ -Struktur ausgehenden Modell, das wegen der Zellabmessungen und des nadeligen Wachstums des Kristalls sowie nach der Verteilung der Pattersonmaxima nahelag, wurden verschiedene Verfeinerungsrechnungen in der Raumgruppe $B2mm$ durchgeführt. Dabei wurden die zusätzlichen vier K- und vier F-Atome in freie Lücken der $CsCrF_4$ -Struktur mit der Koordinationszahl $KZ = 9$ ("tri-capped" trigonale Prismen) gesetzt, von denen es 16 in der großen Elementarzelle gibt. Unter Verwendung der dreidimensionalen, jedoch nicht bezüglich Zwillingskoinzidenzen korrigierten Daten, sank der R-Wert nur bis auf 27 %. Das Ergebnis verbesserte sich erst nach Durchführung einer solchen Korrektur, die allerdings bis jetzt auf 136 Reflexe hko beschränkt blieb. Somit kann über die z-Parameter der mit $R = 13 \%$ vorläufig abschließenden Verfeinerung (s. Tab. 16 und 17, S. 104, 105) noch keine Aussage gemacht werden.

II. 8. Weitere Einkristallzüchtungsversuche

Um bessere Resultate hinsichtlich Größe und Qualität bei der Synthese von Einkristallen der Zusammensetzung $ACrF_4$ zu erzielen, wurden zahlreiche Versuche mit alkalifluoridreicheren Schmelzen durchgeführt. Dabei betrug der Überschuß an Alkalifluorid gegenüber der äquimolaren Zu-

sammensetzung 50 % AF - 50 % CrF_3 bis zu 58 % AF - 42 % CrF_3 . In einigen Fällen konnten tatsächlich größere Exemplare von ACrF_4 -Kristallen erhalten werden, jedoch waren sie sehr verwachsen und fast ausnahmslos verzwilligt. Von den anfallenden Produkten wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen und versucht, die vorliegenden Phasenmischungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu identifizieren.

Nur im Falle der NaF/CrF_3 -Mischungen (55 % NaF / 45 % CrF_3) lagen einfache Verhältnisse vor; dort hatten sich erwartungsgemäß neben der 1:1-Verbindung NaCrF_4 Anteile der 5:3-Zusammensetzung $\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$ gebildet, die mithilfe von Literaturangaben (45, 61) eindeutig identifiziert werden konnte:



Hingegen reichte die Skala der in den Schmelzprodukten vorgefundenen Phasen bei KF/CrF_3 - und RbF/CrF_3 -Ansätzen von der 1:1-Zusammensetzung ACrF_4 bis hin zur 3:1-Zusammensetzung A_3CrF_6 , wobei noch jeweils Phasen $\text{A}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$ (35, 37) und A_2CrF_5 (28, 36, 37) dazwischen auftraten. Im Falle der CsF/CrF_3 -Ansätze fielen trotz des Cäsiumfluoridüberschusses merkwürdigerweise zum Teil noch alkalifluoridärmere Phasen, $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ (s. II. 9.) und nicht eindeutig identifiziertes $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ an (18, 37).

Offenbar sind die Kryolithe A_3CrF_6 so stabil, daß ihre Bildung bevorzugt eintritt. Dies wird einerseits begünstigt durch die alkalifluoridreicheren Zusammensetzungen der inkongruenten Schmelzen die sich auch aus den äquimolaren Ansätzen (50 % AF - 50 % CrF_3) bilden. Andererseits sinken die Erstarrungstemperaturen der Schmelzen mit zunehmendem Alkalifluoridgehalt (s. Abb. 7, S. 39) und nähern sich damit dem kritischen Temperaturbereich, in dem die Bildung der 3:1-Produkte auch schon bei alkalifluoridärmeren Schmelzen zu beobachten ist (vgl. I. 8., S. 17 und II. 5. a, S. 63). In keinem der durchgeführten Ver-

suche gelang es allerdings, für Neutronenbeugungsmessungen oder Untersuchungen magnetischer (Anisotropie-) Effekte brauchbare Einkristalle zu erhalten.

II. 9. Die Struktur von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$

II. 9. a Präparatives

Bei früheren Versuchen, Einkristalle von CsCrF_4 aus $\text{CsCl}/\text{CoCl}_2$ -Schmelzen zu züchten (32) (s. II. 2., S. 40), fielen trigonale, ockergrüne Blättchen von mm-Abmessungen und Zehntelmillimetern Dicke an. Mittels quantitativer Gesamtanalyse ergab sich die Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$. Die Darstellung eines reinen Pulverpräparats erwies sich als sehr schwierig; dies galt auch für analoge Zusammensetzungen $\text{Cs}_4\text{M(II)Cr}_4\text{F}_{18}$ ($\text{M(II)} = \text{Ni, Fe, Mn}$). Meist bildeten sich neben dem gewünschten Produkt auch nennenswerte Mengen benachbarter Phasen (CsM(II)CrF_6 und CsCrF_4 , vgl. Abb. 22, einfach schraffierter Bereich im ternären System $\text{CsF} - \text{MF}_2 - \text{CrF}_3$). Nur die Verbindungen $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ und $\text{Cs}_4\text{NiCr}_4\text{F}_{18}$ konnten in annähernd röntgenreiner Form erhalten werden.

Die Gitterkonstanten von $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ wurden durch Verfeinerung der aus Röntgenpulveraufnahmen ermittelten Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt:

$$a = 7,194 \text{ (4) } \text{\AA}, \text{ hex.}, c = 10,784 \text{ (8) } \text{\AA}, c/a = 1,499.$$

An einem Kristall konnten Laue- und Precessionaufnahmen der Schichten $h0l$, hko , $hk1$, $hk2$, $hk3$ und $hk4$ gemacht werden, wobei sich zeigte, daß die c -Achse senkrecht zur Blättchenebene stand, und

eine dreizählige Achse längs der c -Richtung,
eine zweizählige Achse längs der b -Richtung und
keine systematische Auslöschungsregel

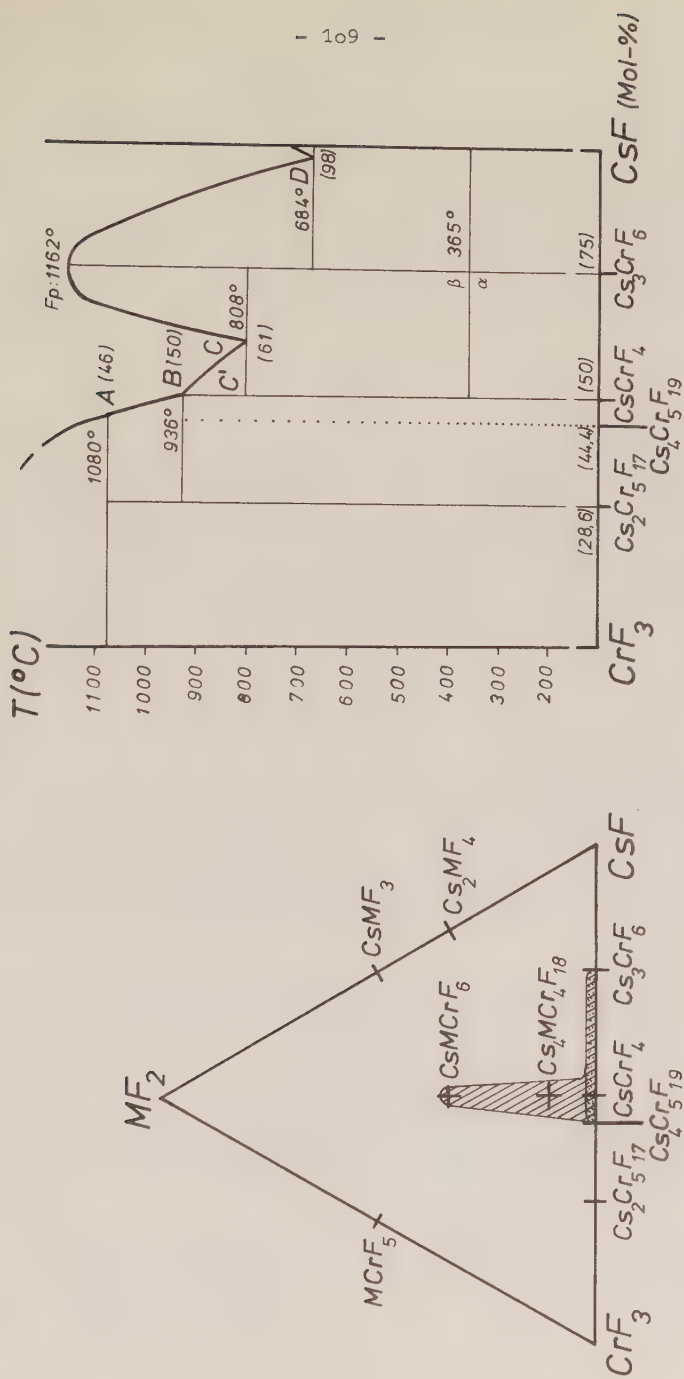


Abb. 22: Das ternäre System CsF - MF_2 - CrF_3 und das binäre Phasendiagramm CsF - CrF_3 (37)

vorlag. Dies ist mit den folgenden drei Raumgruppen trigonaler Symmetrie vereinbar:

P321, P31m und $P\bar{3}m1$ (Nr. 150, 157 und 164) (27).

Die Qualität von keinem der näher untersuchten Kristalle erschien jedoch ausreichend für eine Sammlung von Intensitätsdaten.

Von offenbar besserer Qualität waren aus einer mit $5^{\circ}/h$ von 1000° auf 600° abgekühlten $CsCrF_4$ -Schmelze entstandene Kristalle, die von etwa gleicher Größe und Form wie die erwähnten $Cs_4CoCr_4F_{18}$ -Einkristalle, jedoch von flaschengrüner Farbe waren. Ihre mit Molybdänstrahlung erhaltenen Laue- und Precessionaufnahmen waren praktisch identisch mit den entsprechenden Filmen von $Cs_4CoCr_4F_{18}$; dasselbe galt auch für die später verfeinerten Gitterkonstanten (s. experimenteller Teil, II.):

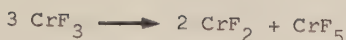
$$a = 7,210 \text{ (1) } \text{\AA}, c = 10,682 \text{ (2) } \text{\AA}, c/a = 1,48_2.$$

Die Zusammensetzung der reinen Chromverbindung konnte quantitativ-analytisch nicht geklärt werden, da für hinreichend genau arbeitende Verfahren nicht genügend Material vorhanden war. Wegen der offenkundigen Übereinstimmung mit an $Cs_4CoCr_4F_{18}$ -Kristallen gewonnenen Befunden kamen zwei mögliche Zusammensetzungen in Betracht:

$Cs_4Cr(II)Cr(III)_4F_{18}$ - in völliger Analogie zu anderen, bereits bekannten Verbindungen $Cs_4M(II)Cr_4F_{18}$ ($M(II) = Ni, Co, Fe, Mn$) - oder

$Cs_4Cr(III)_5F_{19}$ - in Anbetracht der Tatsache, daß der Reaktionsmischung kein zweiwertiges Chrom zugegeben worden war.

Zwar kann sich bei höheren Temperaturen $Cr(II)$ durch Disproportionierung von $Cr(III)$ nach

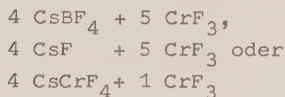


bilden, jedoch ist von zweiwertigem Chrom bekannt, daß es bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Alkaliionen unter Bildung der stabilen Kryolithe disproportioniert (62a):

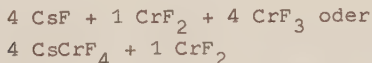


Unter diesen Voraussetzungen schien ein reines Chrom(III)-produkt wahrscheinlicher; dafür sprach noch eine weitere Beobachtung: Bei allen Versuchen, Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{M(II)Cr}_4\text{F}_{18}$ darzustellen, wurden stets neben dem gewünschten Produkt auch Anteile der jeweiligen Pyrochlore CsM(II)CrF_6 gefunden, die somit praktisch als "Indikator" für zweiwertige Übergangsmetallkationen fungierten. Bei den Präparationen der genannten 4:5-Chromverbindung konnte jedoch nie ein Hinweis auf die Bildung von $\text{CsCr(II)Cr(III)F}_6$ gefunden werden. Hingegen lieferten getemperte $\text{CsF/CrF}_2/\text{CrF}_3$ -Mischungen (1:1:1 bzw. 4:1:4) Röntgenpulverdiffraktogramme, in denen Spuren der 4:5-Verbindung und in der Hauptsache CsCrF_4 sowie eine weitere Phase, die sich kubisch mit $a = 10,395 \text{ (3) \AA}$ indizieren ließ, identifiziert werden konnten. Bei der letztgenannten Verbindung dürfte es sich wahrscheinlich um den Pyrochlor CsCrCrF_6 handeln.

Erstaunlicherweise konnte der Anteil des 4:5-Produktes, das aus langsam ($4...5^\circ/\text{h}$) abgekühlten 1:1-Schmelzen von CsF und CrF_3 zugänglich war, durch entsprechend lange Reaktionszeiten (langsame Abkühlung bis unter $600^\circ \hat{=} 80...100 \text{ h}$) erheblich gesteigert werden, bis es schließlich in grösserer Menge vorzufinden war als die der Ausgangszusammensetzung entsprechende Verbindung CsCrF_4 . Andererseits war es aber nicht gelungen, aus Mischungen von



ein reines 4:5-Produkt $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ darzustellen. Stattdessen fanden sich immer erhebliche Anteile von CsCrF_4 und $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ (vgl. Abb. 22, S. 109), zum Teil auch in Form von Kristallen, die allerdings - insbesondere im Falle von $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ - für nähere Röntgenuntersuchungen unbrauchbar waren. Ebenso wenig konnte aber auch aus Mischungen von



durch Tempern ein Produkt $\text{Cs}_4\text{Cr(II)Cr(III)}_4\text{F}_{18}$ synthetisiert werden; dasselbe gilt für den Pyrochlor CsCrCrF_6 - $\text{CsBF}_4/\text{CrF}_2/\text{CrF}_3$ - sowie $\text{CsCrF}_4/\text{CrF}_2$ -Mischungen lieferten neben dem gewünschten Produkt CsCrF_4 , Cs_3CrF_6 und Spuren der 4:5-Verbindung.

Da eine analytische Überprüfung der angenommenen Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ wegen zu geringer Menge reinen Materials ausschied, sollte die Kristallstrukturbestimmung Klarheit über diesen Punkt verschaffen. Da eine hierfür wünschenswerte pyknometrische Dichtebestimmung wegen Substanzmangels ebenfalls nicht möglich war, wurde ein angenäherter Dichtewert auf folgende Weise ermittelt: Von ca. 3,5 mg ausgesuchten Kristallen wurde ein zylinderförmiger Preßling hergestellt, dessen Gewicht m mit einer auf 1/1000 mg genau anzeigenden Waage und dessen Abmessungen $2r$ und h mit einer Mikrometerschraube bestimmt wurden ($V^* = \pi r^2 h$). Zum Vergleich wurde die Dichte von CsCrF_4 nach demselben Verfahren ermittelt:

$$\begin{aligned} \text{CsCrF}_4: \quad m/V^* &= 3,88...4,05 \text{ g/cm}^3 \quad (\rho_{\text{rö}}(Z=3) = 4,178 \text{ g/cm}^3) \\ \text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}: m/V^* &= 3,84...4,00 \text{ g/cm}^3 \quad (\rho_{\text{rö}}(Z=1) = 3,980 \text{ g/cm}^3) \end{aligned}$$

Die an sich guten Resultate für $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ werden durch die großen Differenzen bei CsCrF_4 in Frage gestellt.

II. 9. b Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Sammlung von Intensitätsdaten an einem ausgesuchten Kristall erfolgte unter Verwendung graphitmonochromatisierter Molybdänstrahlung ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$) auf einem Vierkreisgoniometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius, Delft. Im $\omega/2\theta$ -scan-Verfahren wurden bei variabler Meßzeit im Winkelbereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 1341 Reflexe $0 \leq h, k \leq 8$; $-15 \leq l \leq 21$ registriert. Die nach Mittelung der Friedel-Reflexe ool und $oo\bar{l}$ verbliebenen 1328 Reflexe wurden nach Anbringung der Lorentz-Polarisationskorrektur im X-RAY-70-Programmsystem (55a), Programm DATRDN, in relative F_o -Werte umgerechnet. Um eine Vorstellung von der möglichen Anordnung der Atome in der Struktur zu gewinnen, wurde eine Patterson-Synthese durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Rechnung sprachen für eine Schichtenanordnung, die sich mit dem blättchenförmigen Charakter der Kristalle gut vereinbaren ließ. Außerdem war die Anordnung von Chromteilchen in Dreierzentren zu erkennen, wofür sich die dreizählige Lage $3e$ ($1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $1/2, 1/2, 0$) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) (27) anbot. Unter Berücksichtigung der Abmessungen der Elementarzelle und der Geometrie des CrF_6 -Oktaeders konnte dadurch bereits ein Grundgerüst entsprechend der Abbildung 2o (S. 86) aufgebaut werden.

Für die beiden verbleibenden Chrom- sowie zwei der insgesamt vier Cäsiumteilchen ($\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$, $Z = 1$) kam jeweils die zweizählige Lage $2d \pm(1/3, 2/3, z)$ in Frage. Mit $z \approx 0,29$ für Chrom in dieser Lage lassen sich die Dreiecke in der Schicht der $3e$ -Positionen zu Tetraedern ergänzen, deren Spitzen abwechselnd nach oben und unten zeigen. Diese Anordnung ist von den Pyrochloren her bekannt (4a, 6a, 17b), von denen danach auch die Lagen der oktaedrisch jedes Chrom umgebenden Fluoridionen übertragen werden konnten, wozu die dreimalige Besetzung der Position $6i \pm(x, \bar{x}, z$; $x, 2x, z$; $2\bar{x}, \bar{x}, z)$ erforderlich war. In $2d$ mit $z \approx 0,68$ findet sich dann eine Lücke zwischen den so entstan-

denen Dreierschichten vernetzter Oktaeder $\text{Cr}_5\text{F}_{18}^{4-}$ für die Hälfte des Cäsiums. Die andere Hälfte kann über den großen Sechsecklücken der 3e-Positionen, nämlich in der zweizähligen Lage 2c (o, o, z; o, o, $\bar{z}$) mit $z = 0,21$ untergebracht werden. Eine Position für das 19. Fluor- teilchen bietet sich in der einzähligen Lage 1b (o, o, $1/2$) zwischen diesen beiden Cäsiumionen. Insgesamt ergab sich so ein Strukturmodell mit den in Tabelle 18 aufgeführten trial-Parametern für die Atomlagen:

Tabelle 18:

trial-Parameter des Strukturvorschlags für $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$

Atom	Pos.	x	y	z
Cs1	2c	o	o	o,21
Cs2	2d	1/3	2/3	o,68
Cr1	3e	1/2	o	o
Cr2	2d	1/3	2/3	o,29
F1	6i	o,21	$\bar{x}$	o,95
F2	6i	o,45	$\bar{x}$	o,18
F3	6i	o,21	$\bar{x}$	o,4o
F4	1b	o	o	1/2

Unter Verwendung der Atomformfaktoren von C r o m e r und W a b e r (19) für alle beteiligten Ionen wurde versucht, mit dem inzwischen gemäß $F_{hkl} = F_{khl}$ gemittelten Datensatz das vorgeschlagene Modell zu verfeinern. Dies gelang jedoch nur bis zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von etwa $R = 30\%$. Auch Versuche mit anderer Zusammensetzung oder in anderen, nach den beobachteten Auslöschungsregeln ebenfalls möglichen Raumgruppen (s. S.

110) blieben ohne Erfolg. Daher mußte angenommen werden, daß infolge der unterbliebenen Absorptionskorrektur des blättchenförmigen Kristalls die Intensitätsdaten stärker verfälscht waren, als zunächst abgeschätzt.

Mit dem Rechenprogramm "AGNOST" (70) wurden daraufhin alle ursprünglich registrierten 1341 Reflexe bezüglich Absorption korrigiert. Hierzu mußten die Flächen des 0,04 mm dicken und in seiner größten Ausdehnung 0,7 mm breiten Kristalls indiziert und ihre Abstände von einem willkürlich gewählten Ursprung bestimmt werden. Weitere Eingabegrößen waren die Geometrie des Vierkreisgoniometers und die Winkelstellungen aller Kreise (2θ , ω , κ , φ) für drei beliebige, aber unabhängige Reflexe sowie der lineare Schwächungskoeffizient μ der Substanz.

Die Begrenzungsflächen des verwendeten Kristalls waren (0 $\bar{1}$ 0)-(1 $\bar{1}$ 0)-(200)-(320)-(010)-(320)-(100)-(330) sowie die Blättchenflächen (001) und (00 $\bar{1}$). Die tabellierten (27) individuellen Massenschwächungskoeffizienten μ_i/ρ_i wurden mit dem Gewichtsanteil γ_i der jeweiligen Atomsorte in der Verbindung multipliziert und zu einem Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ der Substanz addiert.

Durch Multiplikation mit der Röntgendichte $\rho_{\text{Rö}}$ ergab sich daraus der lineare Schwächungskoeffizient $\mu = 106 \text{ cm}^{-1}$.

Der absorptionskorrigierte Datensatz wurde nun nach $F_{\text{hkl}} = F_{\text{hkl}}/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ gemittelt und unter Eliminierung aller Reflexe mit $l \geq 12$ auf 503 symmetrieunabhängige Reflexe reduziert. Davon wurden fünf, die die Bedingung $F_o \leq 3\sigma$ erfüllten (s. Anhang I.), als "LESS-THAN"-Reflexe markiert, die mit zur Verfeinerung der freien Parameter, nicht aber zur Berechnung des R-Wertes beitrugen. Alle Reflexe wurden mit einheitlichem Gewicht $w = 1$ behandelt.

Der aus der Patterson-Synthese, kombiniert mit geometrischen Überlegungen gewonnene Strukturvorschlag konnte nun, unter Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und Beachtung ihrer symmetriebedingten Restriktionen (43, 49) weiter verfeinert werden. Dabei wurde die Frage, ob sich ein 19. Fluoratom - auf der einzähligen Lage 1b (0, 0, 1/2) - in der Zelle befindet oder nicht, d.h. ob die Zu-

sammensetzung des Kristalls $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ oder $\text{Cs}_4\text{CrCr}_4\text{F}_{18}$ lauten muß, durch Vergleich der Zuverlässigkeitsfaktoren R entschieden, die sich entsprechend den verschiedenen Alternativen ergaben.

Eine Verfeinerung des Modells mit nur 18 Fluorteilchen - $\text{Cs}_4\text{Cr(II)Cr(III)F}_{18}$ - ohne Festlegung der Position des von der Stöchiometrie geforderten zweiwertigen Chromions führte zu R-Faktoren von

$$R = 6,4 \% ; \quad R_W = 6,2 \% \quad (a)$$

Die Einführung des 19. Fluoratoms ließ die R-Werte auf

$$R = 6,1 \% ; \quad R_W = 5,7 \% \quad (b)$$

bereits vor der weiteren Verfeinerung sinken. Dieser Unterschied wurde als signifikant angesehen, wie auch die stärksten Maxima von Differenzfouriersynthesen, die für die Besetzung der Position 1b (o, o, 1/2) sprachen. Trotzdem wurde zunächst auch der Populationsparameter "MULT." des 19. Fluorteilchens freigegeben. Unter Verbesserung der Zuverlässigkeitsfaktoren (b) auf

$$R = 5,7 \% ; \quad R_W = 5,4 \% \quad (c)$$

wurde er von der Besetzungsdichte 1 auf 0,74 verfeinert. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Position 1b zumindest zu drei Vierteln mit dem fraglichen 19. Fluorteilchen besetzt sein sollte. Unter Festhalten des Populationsparameters auf dem Wert 1, aber Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren konnte das $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ -Modell schließlich zu minimalen R-Faktoren von

$$R = 5,6 \% ; \quad R_W = 5,4 \% \quad (d)$$

verfeinert werden. Hierbei nimmt allerdings der Temperaturfaktor B_{33} des 19. Fluoratoms die physikalisch nicht

mehr sinnvolle Größe von $B_{33} \approx 22 \text{ \AA}^3$ an. Die Frage der Stöchiometrie der Verbindung ist damit als noch nicht völlig geklärt zu betrachten.

II. 9. c Ergebnisse und Diskussion

Die resultierenden Atomlage- und anisotropen Temperaturparameter der Struktur von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ sind in Tabelle 19 aufgeführt; eine Gegenüberstellung beobachteter und berechneter Struktur Faktoren F_o und $|F_c|$ der abschließenden Verfeinerungsrechnung (d) findet sich im Anhang (II.). Den Atomlageparametern ist zu entnehmen, daß der anfangs aufgestellte Strukturvorschlag (vgl. die trial-Werte, Tab. 18, S. 114) bereits sehr gut den realen Verhältnissen entsprach. Die größte Verschiebung - um ca. $0,5 \text{ \AA}$ - ergab sich dabei für das in den Sechsecklücken befindliche Cäsiumteilchen in z-Richtung. Die noch herrschende Unsicherheit über das Vorhandensein des 19. Fluoratoms, das nicht zur Koordinationssphäre des Chroms, sondern nur der des Cäsiums gehört und nur zur Erfüllung der Stöchiometrie (Ladungsneutralität) erforderlich wäre, ist schon angesprochen worden.

$\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ kristallisiert in einer Schichtstruktur, deren Grundmuster aus in einer Ebene über Ecken verknüpften CrF_6 -Oktaedern besteht. Dabei sind alle Oktaeder über Paare benachbarter Ecken zu triangularen Einheiten verbunden, die ihrerseits - im Gegensatz zur isolierten Anordnung in der CsCrF_4 -Struktur (s. II. 5. c, S. 71 ff., Abb. 14, S. 73) - große Sechsecklücken umschließen. Derartige Schichten sind als Bestandteil der Raumnetzstrukturen der hexagonalen Wolframbronzen schon seit längerem bekannt (44b) (s. Abb. 20, S. 86). Im $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ sind diese Schichten jedoch nicht planar, sondern gewellt. Die Wellung kommt dadurch zustande, daß jeweils drei Oktaederspitzen - alternierend ober- und unterhalb der von den Zentralionen gebildeten Ebene (001) - aufeinander zu rücken, sodaß sie die Basisfläche eines "aufgesetzten" Oktaeders bilden

Tab. 19:

Cs₄Cr₅F₁₉: Atomlageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen

a = 7,210 (1) Å, b = a (hex.), c = 10,682 (2) Å; RG P $\bar{3}$ m1 (Nr. 164), Z = 1, F₀₀₀ = 511

Atom	Pos.	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cs1	2c	0,0	0,0	0,22775 17	2,551 55	2,551 (55)	5,030 81	1,275 (28)	0,0	0,0
Cs2	2d	33333	66667	62789 13	4,499 76	4,499 (76)	1,456 57	2,249 (38)	0,0	0,0
Cr1	3e	5	0	0	1,015 57	0,589 65	1,018 80	0,295 (33)	0,067 (26)	0,133 52
Cr2	2d	33333	66667	28358 24	1,174 86	1,174 (86)	0,826 101	0,587 (43)	0,0	0,0
F1	6i	20460 143	79540 (143)	95824 70	2,767 119	2,767 (119)	4,045 348	0,349 756	-0,902 310	0,902 (310)
F2	6i	45939 104	54061 (104)	17295 59	3,955 498	3,955 (498)	2,058 256	3,202 814	0,101 198	-0,101 (198)
F3	6i	20958 117	79042 (117)	37673 65	5,031 670	5,031 (670)	2,780 307	3,999 1,058	0,456 236	-0,456 (236)
F4	1b	0	0	5	4,764 1,414	4,764 1,414	22,14 3,64	2,377 0,707	0,0	0,0

B_{ij}-Restriktionen:

Pos.	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	2B ₁₂	2B ₂₃	2B ₁₃
i	A	A			-B	B
e	A	A	A	A	2B	B
b, c, d	A	A	A	A	0	0

Symmetrioperationen der Atomen:

6i	$\pm(x, \bar{x}, z; x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z.)$
3e	$1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 0.$
2d	$1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, \bar{z}.$
2c	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}.$
1b	$0, 0, 1/2$

(Zur Bedeutung der B_{ij}-Werte s. S. 51)

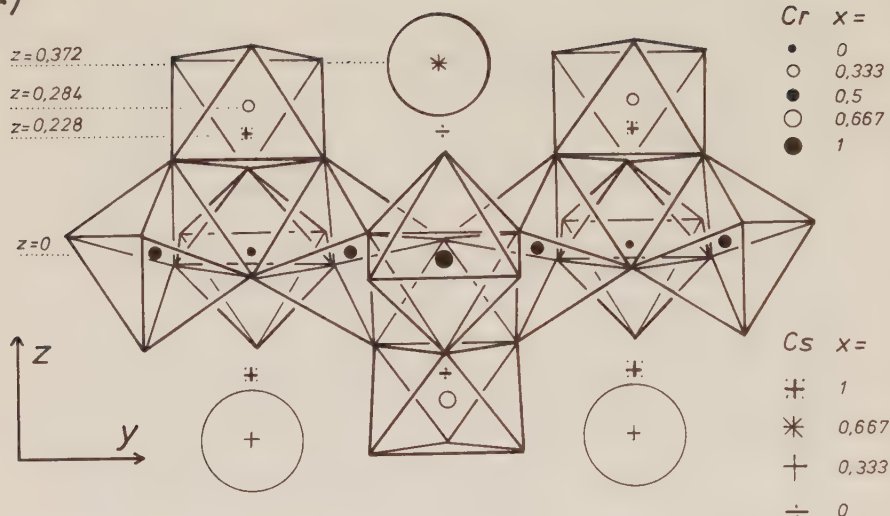
können, dessen gegenüberliegende Fläche aus drei unverbrückten Fluoridionen besteht. Auf diese Art und Weise entsteht eine Einheit von $3 \cdot \text{CrF}_{+2} + 2 \cdot \text{CrF}_3\text{F}_{3/2}$ ($= \text{Cr}_5\text{F}_{18}$) als Grundelement, das sich in der (001)-Ebene zu unendlichen Dreierschichten fortsetzt (s. Abb. 23), die einen Ausschnitt aus der Pyrochlorstruktur darstellen (4a, 6a, 17b).

Die Cäsiumionen sind teils in diesen Schichten in den großen Sechsecklücken eingelagert, teils zwischen den Schichten jeweils an der endständigen Fläche der "aufgesetzten" Oktaeder. In der Abbildung 23a sind nur diese letztgenannten, in 23b die in den Sechsecklücken befindlichen Cäsiumionen durch große Kreise dargestellt.

Eine etwas einfachere Beschreibung der Struktur ergibt sich, wenn dabei nur die Verteilung der Kationen berücksichtigt wird (s. Abb. 24): Die Chromionen bilden ein Netz aus zu Sechsringen zusammengeschlossenen, alternierend nach oben bzw. unten weisenden Tetraedern. Dabei entsprechen die freien Tetraederspitzen den Zentren der "aufgesetzten" Oktaeder. Die Cäsiumionen besetzen zur Hälfte die Lücken zwischen den CrF_4 -Tetraedern, jeweils ober- und unterhalb der Verknüpfungsebene (001); die andere Hälfte verteilt sich auf die freien Tetraederspitzen gegenüberliegenden Basisflächen. Das zusätzliche 19. Fluoridion liegt in der Mitte zwischen den aus verknüpften Cr_5F_{18} -Einheiten gebildeten Schichten und, wie zwei der vier Cäsiumionen, auf der Mittelachse der Sechsecklücken.

Das von der Stöchiometrie geforderte 19. Fluorteilchen gehört nicht zum Grundgerüst der Struktur, d.h. zur oktaedrischen Chrom-Umgebung. Daher könnte es infolge von Substitution eines Chrom(III)ions durch ein zweiwertiges Metallkation geeigneter Größe wegfallen. Folglich könnte die Struktur von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ auch für Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{M(II)Cr}_4\text{F}_{18}$ gelten; dies wird auch durch die fast identischen Kristallformen und Röntgenfilmaufnahmen von $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ (vgl. II. 9. a, S. 108/110) nahegelegt.

a)



b)

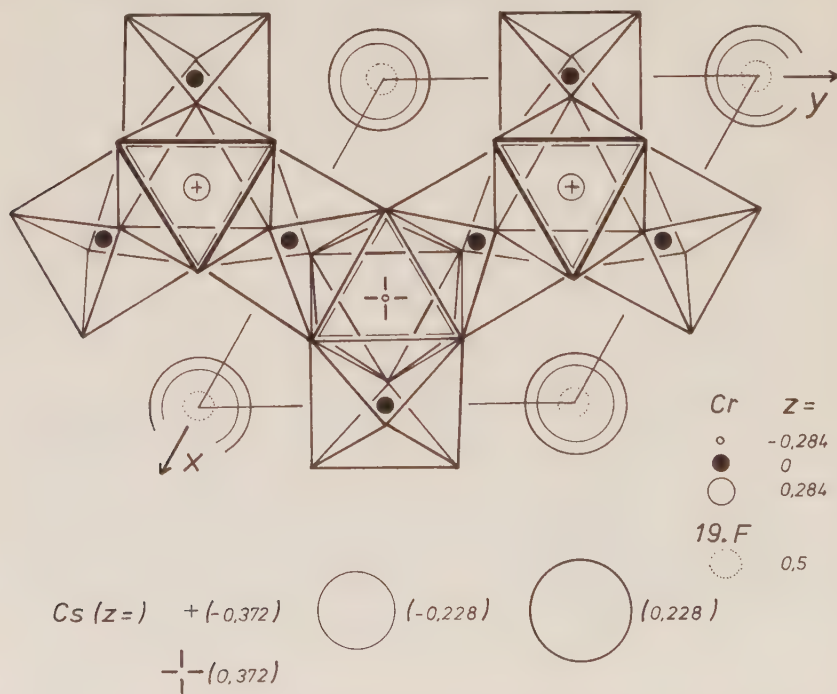
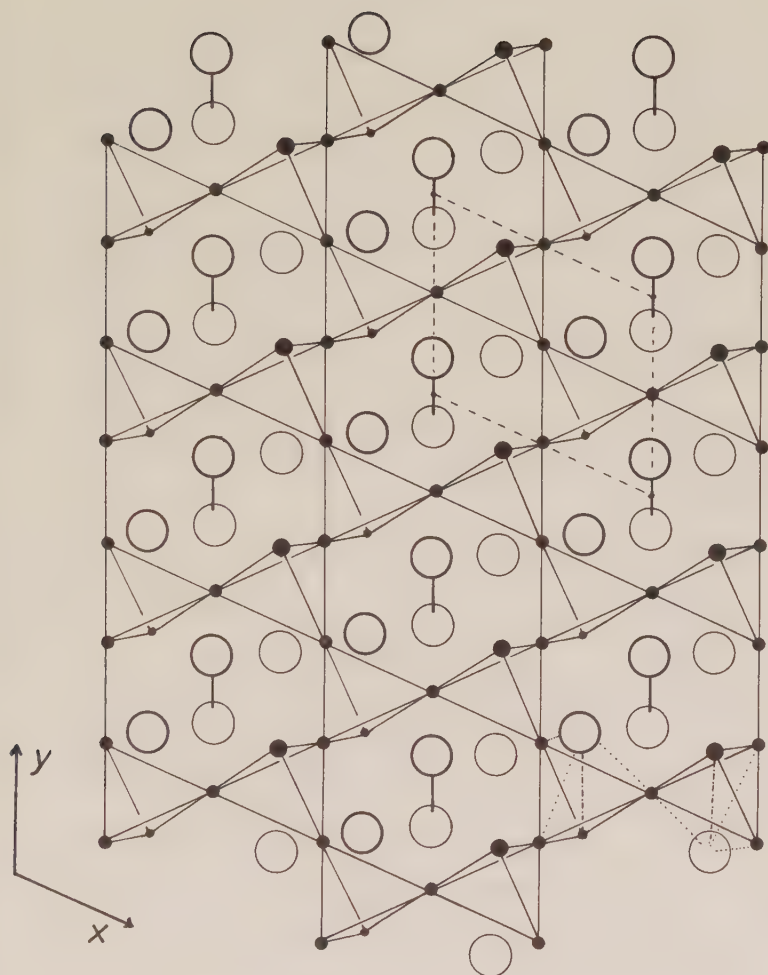


Abb. 23: [120] - (a) und [001] - (b) Projektionen von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$



Cs	z =
	0,228
	-0,228
	0,372
	-0,372

Cr-z-Parameter:

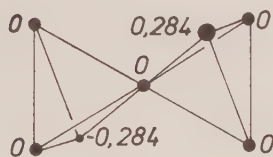


Abb. 24: Die
Kationen-anordnung
in $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$

Das Grundmuster der Struktur von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ (s. Abb. 20, S. 86) steht, wie bereits erwähnt, mit der Raumnetzstruktur der hexagonalen Wolframbronzen (44b) in Zusammenhang. Hierzu müssen die über trans-Ecken der MX_6 -Oktaeder auch in der c-Richtung verknüpften Schichten voneinander getrennt werden. Solche isolierten Schichten aus Drei- und Sechseckmaschen konnten in der Struktur von $\text{CsNa}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{F}_6$ gefunden werden (17d), das sich ($\hat{=}$ $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$) mit der um die "aufgesetzten" Oktaeder verminderten Cr_5F_{18} -Einheit ($\hat{=}$ Cr_3F_{12}) in Verbindung bringen läßt. Wie schon erwähnt, ist die dem tatsächlich vorliegenden Grundelement Cr_5F_{18} entsprechende Verknüpfung von je vier MF_6 -Oktaedern zu einer tetraedrischen Einheit von Pyrochlorstrukturen her bekannt (4a, 6a, 17b). Dort ist die Schichtstruktur des $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ jedoch auch in der dritten Dimension weiter zu einem räumlichen Netz verknüpft.

Eine Aufstellung der wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel im $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ findet sich in Tabelle 20. Sie wird ergänzt durch die Abbildungen 25 und 26, die die Kationenkoordinationen am Beispiel der Cr_5F_{18} -Einheit und der CsF_n -Polyeder der Cäsiumionen zeigen.

Ähnlich wie auch bei CsCrF_4 und NaCrF_4 sind auch in dieser Struktur Oktaederwinkel $\text{F}-\text{Cr}-\text{F}$ zu finden, die nur wenig, im vorliegenden Fall maximal um $4,1^\circ$ von den Idealwerten 90° bzw. 180° abweichen. Eine Verzerrung der CrF_6 -Oktaeder zeigt sich hier wiederum eher in der Abstufung der $\text{Cr}-\text{F}$ -Abstände. Dabei sind die verbrückenden Fluoridionen jeweils weiter vom Zentralion entfernt als die endständigen, wie dies auch im CsCrF_4 und NaCrF_4 der Fall ist. Diese Unterschiede sind jedoch im $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$, wie die Gegenüberstellung der minimalen/maximalen $\text{Cr}-\text{F}$ -Abstände zeigt, deutlich größer:

NaCrF_4	1,849 Å / 1,942 Å,
CsCrF_4	1,851 " / 1,940 ",
$\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$	1,838 " / 1,968 ".

Tabelle 20:

$\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$: Interatomare Abstände ($\text{\AA}$) und Winkel ($^\circ$)
mit Standardabweichungen

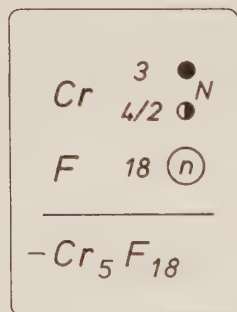
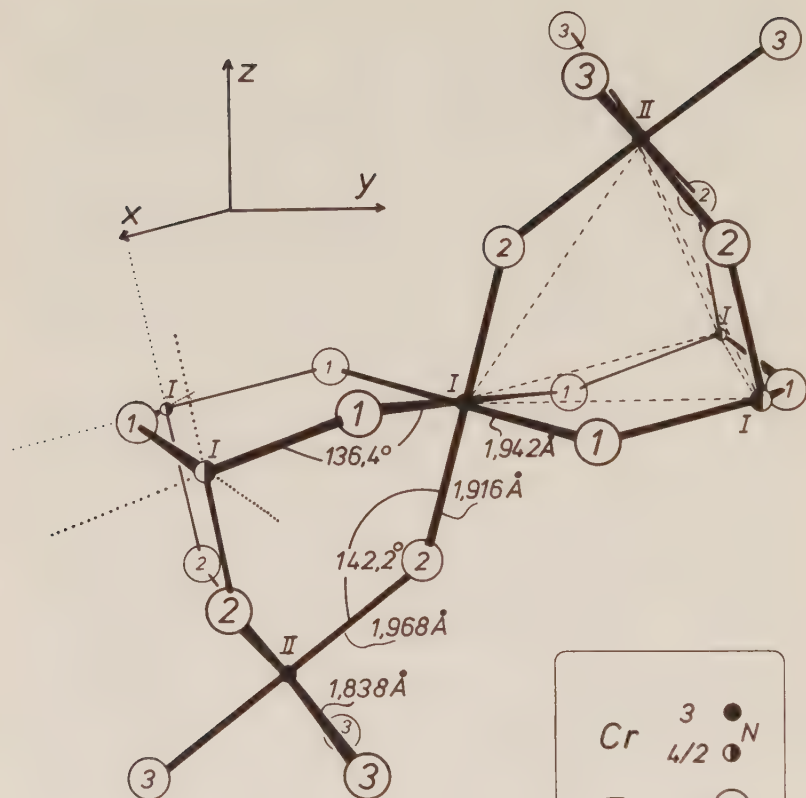
Cr1 - F2 2x	1,916 (7)	Cr2 - F3 3x	1,838 (10)
Cr1 - F1 4x	1,942 (8)	Cr2 - F2 3x	1,968 (8)
Mittelwert:	1,933 (8)	Mittelwert:	1,903 (9)
		alle Cr - F:	1,921 (9)
Cs1 - F4 1x	2,908 (2)	Cs2 - F3 3x	3,096 (8)
Cs1 - F3 3x	3,063 (10)	Cs2 - F2 3x	3,351 (8)
Cs1 - F1 3x	3,237 (10)	Cs2 - F3 6x	3,645 (6)
Cs1 - F2 6x	3,687 (5)	Mittelwert:	3,434 (7)
Mittelwert:	3,379 (7)	alle Cs - F:	3,405 (7)
F1 - Cr1 - F1 2x	180,00 (0)	F1 - F1 2x	3,883 (16)
F2 - Cr1 - F2 1x	180,00 (0)	F2 - F2 1x	3,832 (13)
F2 - Cr2 - F3 3x	175,9 (4)	F2 - F3 3x	3,803 (13)
F1 - Cr1 - F1 ^a 2x	88,4 (7)	F1 - F1 ^a 2x	2,706 (12)
F1 - Cr1 - F1 ^b 2x	91,6 (7)	F1 - F1 ^b 2x	2,785 (20)
F1 - Cr1 - F2 ^c 4x	87,3 (3)	F1 - F2 ^c 4x	2,662 (12)
F1 - Cr1 - F2 ^d 4x	97,2 (3)	F1 - F2 ^d 4x	2,791 (10)
		Mittelwert:	2,733 (13)
F2 - Cr2 - F2 3x	87,7 (3)	F2 - F2 3x	2,727 (16)
F2 - Cr2 - F3 6x	89,4 (3)	F2 - F3 6x	2,678 (10)
F3 - Cr2 - F3 3x	93,5 (4)	F3 - F3 3x	2,677 (19)
		Mittelwert:	2,690 (14)
Mittelwert aller Oktaederkanten (F - F):			2,716 (13)
Cr1 - F1 - Cr1	136,4 (6)	Cr1 - Cr _{min.}	3,605 (0)
Cr1 - F2 - Cr2	142,2 (5)	Cr2 - Cr _{min.}	3,675 (2)
		Cr1 - Cs _{min.}	4,349 (4)
Cs - Cs _{min.}	4,439 (4)	Cr2 - Cs _{min.}	3,678 (3)

(a) F1 -Atome innerhalb eines $(\text{CrF})_3$ -Rings

(b) F1 -Atome in benachbarten $(\text{CrF})_3$ -Ringen

(c) Winkel und Abstände innerhalb des Cr_4F_{14} -Tetraeders

(d) Winkel und Abstände außen am Cr_4F_{14} -Tetraeder



mittlere Cr-F-Abstände:

zu Brücken-Fluor: $1.942 \text{ \AA}$

zu terminalen F: $1.838 \text{ \AA}$

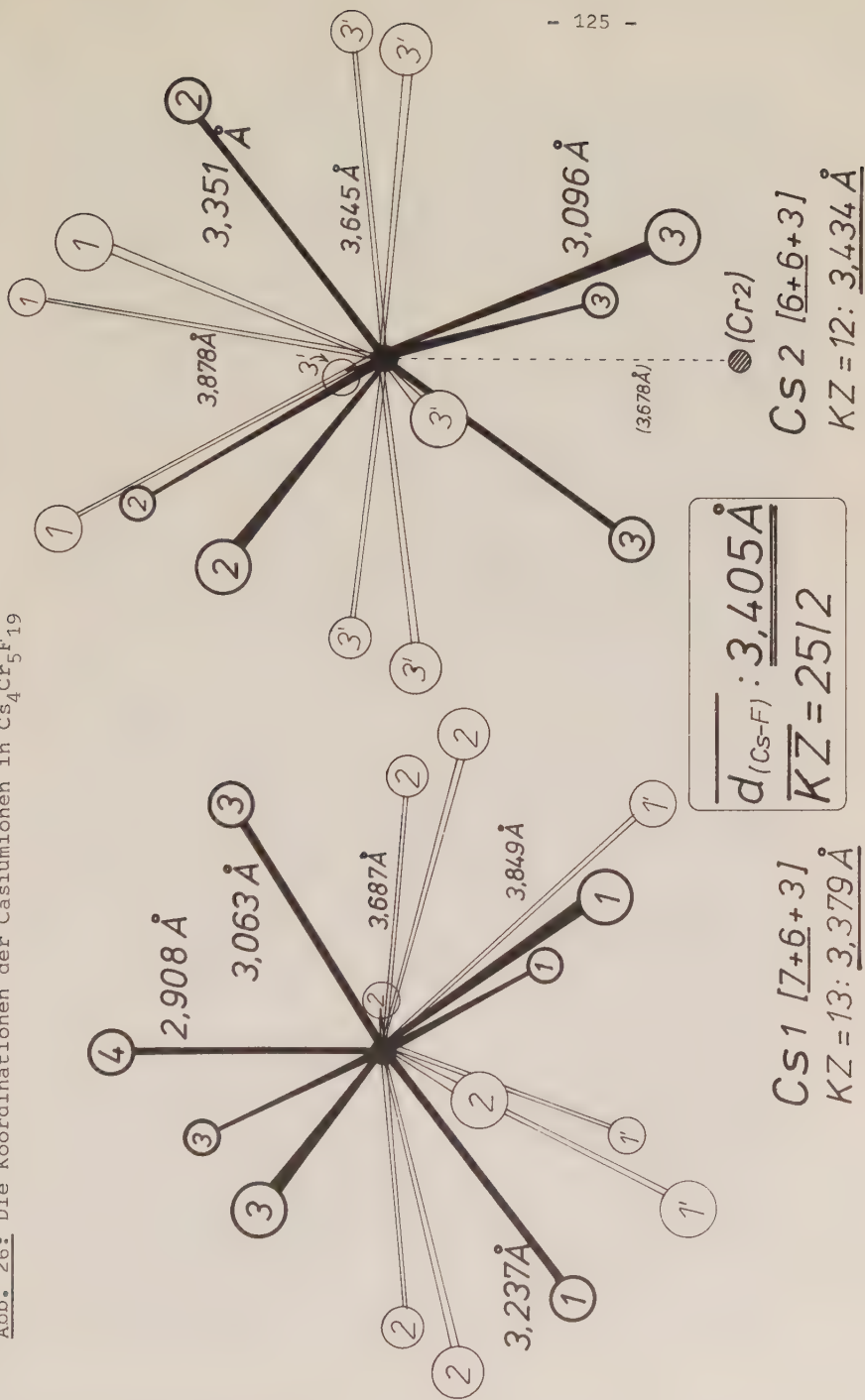
um CrI (3e): $1.933 \text{ \AA}$

um CrII (2d): $1.903 \text{ \AA}$

zu allen Fluor: $1.921 \text{ \AA}$

Abb. 25: Die $\text{Cr}_5\text{F}_{18}^-$ einheit in $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$

Abb. 26: Die Koordinationen der Cäsiumionen in $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$



Vergleicht man die Mittelwerte der Cr - F -Abstände miteinander, so ergeben sich bessere Übereinstimmungen. Der mittlere Abstand Cr - F um Cr1, das nur verbrückende Liganden aufweist, beträgt $1,933 \text{ \AA}$. Dieser Wert paßt hervorragend zu den Mittelwerten Chrom - verbrückendes Fluor von NaCrF_4 ($1,931 \text{ \AA}$) und CsCrF_4 ($1,935 \text{ \AA}$). Der mittlere Abstand von Cr2 zu seinen zur Hälfte endständigen, zur Hälfte verbrückenden sechs Fluorliganden beträgt $1,903 \text{ \AA}$ und liegt somit weniger als die Standardabweichung ($0,01 \text{ \AA}$) unter den Werten von $\overline{\text{Cr} - \text{F}}$ in NaCrF_4 ($1,908 \text{ \AA}$) und CsCrF_4 ($1,907 \text{ \AA}$). Außerdem sollten die mittleren Chrom - Fluor -Abstände in NaCrF_4 und CsCrF_4 etwas länger sein, da dort das Verhältnis endständiger/verbrückender Liganden 2:4, für Cr2 im $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ hingegen 3:3 ist. Ebenso ist es zu erklären, daß der Mittelwert aller Cr - F -Abstände im CsCrF_4 mit $1,921 \text{ \AA}$ weit über den für NaCrF_4 bzw. CsCrF_4 gefundenen Werten von $1,908$ bzw. $1,907 \text{ \AA}$ liegt: In der Struktur von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ finden sich in der Mehrzahl verbrückende Fluorliganden.

Diese Erklärungsweise, die sich auf die Unterscheidung der Liganden nach verbrückenden und endständigen beschränkt, stellt zweifellos ein sehr vereinfachtes Modell dar, das mögliche Einflüsse auf Abstandsbeziehungen wie verknüpfungsbedingte Spannungen oder Einwirkungen weiterer Kationen völlig vernachlässigt. Beispielsweise können die unterschiedlichen Abstände zwischen Chrom und verbrückenden Fluoridionen im $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$, die sich auf einen Bereich von $1,916 \text{ \AA} \dots 1,942 \text{ \AA} \dots 1,968 \text{ \AA}$ verteilen, nicht auf so einfache Weise erklärt werden.

Die Koordinationspolyeder der Cäsiumionen (s. Abb. 26) lassen sich gemeinsam beschreiben, wenn dabei das dem Cs1 am dichtesten benachbarte einzelne Fluoridion F4, das zu keinem CrF_6 -Oktaeder gehört, zunächst unberücksichtigt bleibt ($r_{\text{Cs1} - \text{F4}} = 2,908 \text{ \AA}$). Die sechs nächsten Fluornachbarn bilden ein trigonales Antiprisma mit dem Cäsiumion im Zentrum; die Prismenachse verläuft dabei parallel zur c-Achse. Etwa in "Äquator"höhe des Cäsiumions schließen sich sechs jeweils äquidistante Nachbarn an, die allerdings mit ihren Abständen von $3,645$ bzw.

3,687 Å die Summe der Radien (54) von 3,19 Å ($r_{\text{Cs}^+ (\text{KZ } 12)}$) = 1,88 Å, $r_{\text{F}^- (\text{KZ } 4)}$ = 1,31 Å) um 14 bzw. 16 % überschreiten. Da aber eine 6er- bzw. 7er-Koordination für das große Cäsiumion sicherlich zu klein ist und sich weiters keine näheren Nachbarn anbieten, können die sechs "äquatorialen" Fluoridionen mit zur Cäsiumumgebung gerechnet werden. Mit Abständen von jeweils mehr als 3,8 Å folgen drei weitere Nachbarn, die um die Achse des trigonalen Antiprismas ein zu einer Dreiecksfläche invers angeordnetes Dreieck bilden. Diese Fluoridionen sind mit Sicherheit nicht mehr zur Cäsiumkoordination zu zählen: Ihr Abstand zum Zentralion ist zu groß; beim Cs2 findet sich bereits ein Chromteilchen in kürzerem Abstand als die drei fraglichen Fluoridionen. Zu den 12er-Koordinationen der Cäsiumionen aus trigonalem Antiprisma und "äquatorialem" Sechsring tritt beim Cs1 noch das bereits erwähnte F4, das auf der Achse des Antiprismas sitzt und mit der aus F3-Ionen gebildeten Dreiecksfläche ein gestauchtes Tetraeder bildet.

Die Ermittlung der Koordinationszahlen der Alkalikationen in den Strukturen, die im Verlauf dieser Arbeit geklärt werden konnten - NaCrF_4 , CsCrF_4 und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ - wird in Abbildung 27 veranschaulicht. Die Alkali-Fluor-Abstände sind unter Angabe ihrer Häufigkeiten zusammen mit den resultierenden Mittelwerten $\bar{r}(\text{KZ})$ auf einer linearen Skala aufgetragen. Ist die tatsächliche Koordinationszahl eines Kations nicht einfach mit der Zahl der nächsten anionischen Nachbarn identisch, so gibt sich die Grenze, bis zu der Abstände noch innerhalb des zur Umgebung des Zentralions gehörenden Bereichs gerechnet werden können, häufig durch ein größeres Intervall in den Kation - Anion -Abständen zu erkennen (1). Weitere Kriterien für die nicht willkürfreie Festlegung von Koordinationszahlen können zum Beispiel aus der Einhaltung der Radiensumme innerhalb gewisser Toleranzbereiche abgeleitet werden. Zur besseren Orientierung sind in Abbildung

27 jeweils solche willkürlich gewählten Bereiche von - 10 % bis + 15 % der Radiensumme (54) hervorgehoben und eine Verteilungswahrscheinlichkeit angedeutet; der dicht schraffierte Teil umfaßt dabei den Bereich von ± 0 % bis + 10 %.

Das Natriumion im NaCrF_4 besitzt acht nächste anionische Nachbarn, von denen jedoch nur sechs innerhalb des gewählten Toleranzbereichs liegen. Die (durch waagerechten Pfeil angedeutete) große Lücke zwischen dem sechsten und siebten Fluoridion im Sinne steigender Na - F -Abstände spricht ebenfalls für eine Zahl von sechs Nachbarn, die zur Natriumkoordination gerechnet werden dürfen (KZ = 6+2).

Die Cs - F -Abstände im CsCrF_4 zeigen nur eine geringe Streuung ohne erkennbare Lücke, die zwei aufeinanderfolgende Abstandswerte deutlich voneinander abheben würde. Dies steht völlig damit im Einklang, daß sämtliche nächsten anionischen Nachbarn des Cäsiumions innerhalb des Toleranzbereichs liegen; folglich zählen sie alle zur Cäsiumkoordination im CsCrF_4 (KZ = 13).

Für NaCrF_4 und CsCrF_4 gelten hinsichtlich der Alkali-Fluor-Koordinationsverhältnisse beide Kriterien - der Toleranzbereich (90 - 110 % der Radiensumme) und die "Lücken"-Regel. Als Bestätigung kann die Tatsache angesehen werden, daß die Abstandsmittelwerte $\bar{r}(\text{KZ})$ für Na - F im NaCrF_4 und Cs - F im CsCrF_4 jeweils um weniger als 3 % über der Summe der Ionenradien (54) liegen.

Komplizierter werden die Verhältnisse bei den Cäsiumionen im $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$. Dort streuen die Cs - F -Abstände über einen wesentlich größeren Bereich als im CsCrF_4 . Beim Cs_2 liegen die zwölf nächsten Nachbarn innerhalb des vorgegebenen Toleranzbereichs; eine größere Lücke zwischen zwei aufeinanderfolgenden Abstandswerten ist nicht zu erkennen, was jedoch bei niedrig geladenen Ionen nicht selten ist (1). Hier kann aber die Frage der Anzahl der nächsten Nachbarn eindeutig dadurch entschieden werden, daß der Abstand zum nächsten kationi-

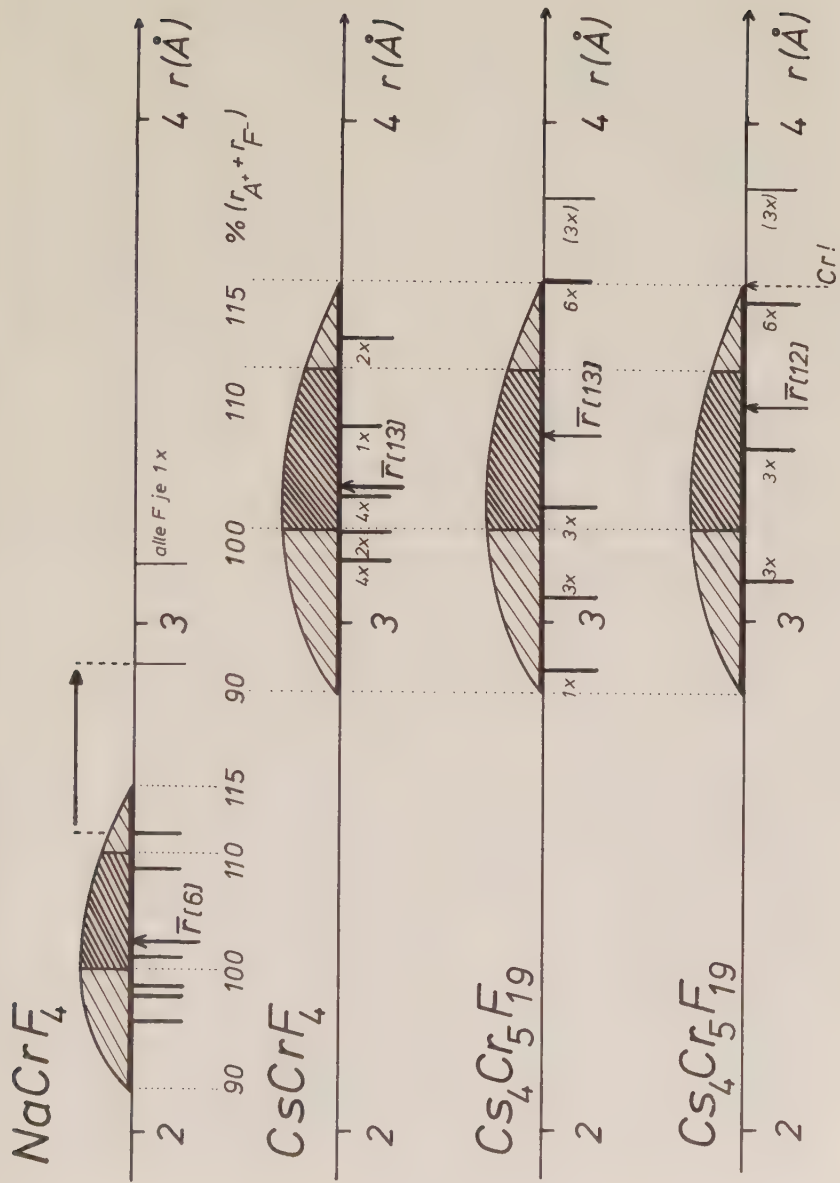


Abb. 27: Abstandsverteilung in den Alkali-Fluor-Koordinationen von NaCrF₄, CsCrF₄ und Cs₄Cr₅F₁₉

schen Nachbarn, Cr₂, als obere Grenze gewählt wird. Die Cs - F -Abstände um Cs₁ weisen hingegen eine deutliche Lücke zwischen den sieben nächsten und den sechs folgenden Nachbarn auf, die mit ihrem Abstand bereits knapp außerhalb des Toleranzbereichs liegen. Zu der Tatsache, daß solch kleine Zahlen von Fluorpartnern (KZ = 7) das große Cäsiumion nur mangelhaft koordinativ absättigen, treten folgende Überlegungen: Einerseits ist der "Soll-Bereich" für die Zentralion - Ligand -Abstände willkürlich festgelegt, und die fraglichen sechs Nachbarn liegen gerade an seiner oberen Grenze. Andererseits ist auch bei niedrig geladenen und leicht polarisierbaren Kationen mit ihren oft kontinuierlichen Abfolgen der Anionenabstände das "Lücken-Kriterium" nicht überzubewerten. Hinzu kommt, daß in derartigen Strukturen die Alkali - Fluor - Abstände fast mehr von den Dimensionen des Oktaedergerüsts als von der Größe des Alkaliions abhängen können. Dies gilt insbesondere für die strukturverwandten modifizierten Pyrochlore, die z.B. im Falle der Verbindungen ANiCrF₆ beinahe unabhängig von A (= K, Rb, Cs) ungefähr dieselben A - F -Abstände $\approx 3,2$ (6x) bzw. $3,7 \text{ \AA}$ (12x) innerhalb einer 18er-Koordination aufweisen (6a). Ähnlich wie die genannten Pyrochlore bildet sich auch Cs₄Cr₅F₁₉ (V = $480,9 \text{ \AA}^3$) unter Volumaufweitung (+ 7,2 %) aus den binären Komponenten ($\Sigma V_i = 448,7 \text{ \AA}^3$ (2ob)). Nach diesen Überlegungen sind die Koordinationszahlen der Cäsiumionen im Cs₄Cr₅F₁₉ mit 13 für Cs₁ und 12 für Cs₂ anzusetzen. Entsprechende Werte sind auch z.B. von CsCrF₄ (KZ = 13) (s. II. 5. d, S. 82 ff.) und mit KZ = 12 von CsFeF₄ (9), CsNiF₃ (6) und vielen anderen ternären Cäsiumfluoriden (4) bekannt. Die resultierenden Mittelwerte der Cs - F -Abstände liegen für Cs₄Cr₅F₁₉ mit $3,379 \text{ \AA}$ (Cs₁F₁₃) und $3,434 \text{ \AA}$ (Cs₂F₁₂) etwas höher als der entsprechende Wert von CsCrF₄ ($3,266 \text{ \AA}$ für CsF₁₃). Dies läßt sich jedoch mit der dort kleineren Volumaufweitung von 3,1 % bei der Bildung der Verbindung aus den binären Komponenten erklären.

In Abbildung 28 sind die Koordinationspolyeder von Cäsium im CsCrF_4 , CsFeF_4 und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ im Vergleich mit dem vom Thallium im TlAlF_4 schematisch dargestellt. Dabei ist eine einheitliche Schrägbildperspektive für alle Beispiele gewählt; Fluorteilchen in gleicher z-Höhe sind als Ecken von Polygonen dargestellt. Die dickeren Linien gelten für Liganden, die zur unmittelbaren Kationenkoordination zählen; auf diese bezieht sich auch der unterstrichene Abstandsmittelwert. Die Werte in eckigen Klammern umfassen dagegen alle eingezeichneten anionischen Nachbarn.

Auch am Beispiel des $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ wurde der Versuch unternommen, durch die Berechnung der Bindungswerten (1) auf der Grundlage der beobachteten interatomaren Abstände einen Eindruck von den resultierenden Ladungs- und Bindungsverhältnissen zu gewinnen. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Ähnlich wie bei NaCrF_4 und CsCrF_4 (s. II. 5. d, Tab. 13, S. 92) ergeben sich auch hier für die Kationen mit $\bar{L}(v)_{\text{kor}}$ genau die ihrer Wertigkeit und Häufigkeit entsprechenden Valenzsummen. Hingegen ist die Streuung der für die Anionen berechneten Valenzen ungleich größer, als dies bei NaCrF_4 und CsCrF_4 der Fall ist. Vor allem fällt auf, wie stark die für das 19. Fluoridion (F_4) berechnete Valenzsumme mit rund einem Drittel des erwarteten Wertes von 1 aus dem Rahmen fällt. Für die übrigen Fluoridionen ergeben sich ähnliche Verhältnisse, wie sie schon bei dem untersuchten CsCrF_4 -Beispiel gefunden wurden: Die verbrückenden Fluorliganden sind, im Ladungsfeld zweier dreiwertiger Ionen, stärker gebunden als die endständigen; infolgedessen sind die Valenzsummen der je sechs Fluoridionen F_1 und F_2 größer, die der sechs F_3 -Ionen kleiner als 6.

Die Resultate erscheinen tendenziell richtig, jedoch unbefriedigend hinsichtlich der ermittelten numerischen Werte. Da insbesondere das 19. Fluorteilchen, das zu keinem CrF_6 -Oktaeder gehört, aber auch alle übrigen Fluorid-

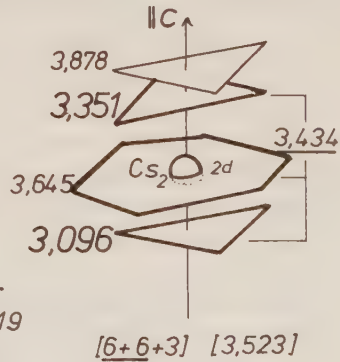
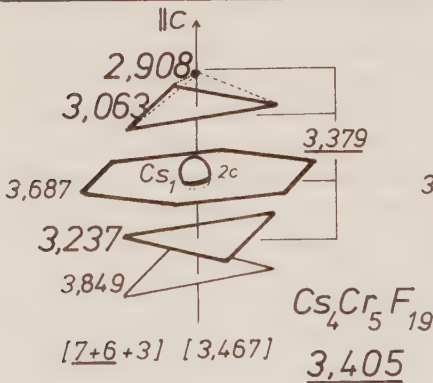
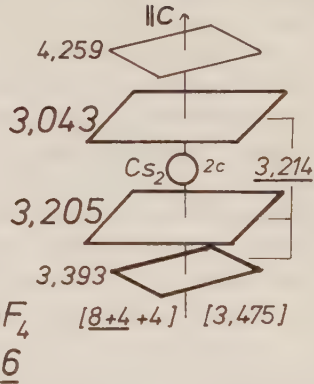
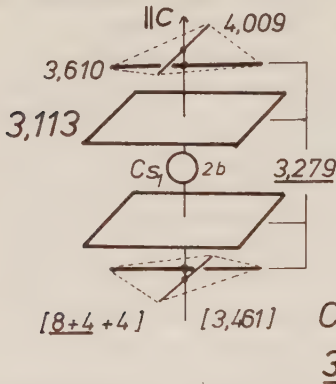
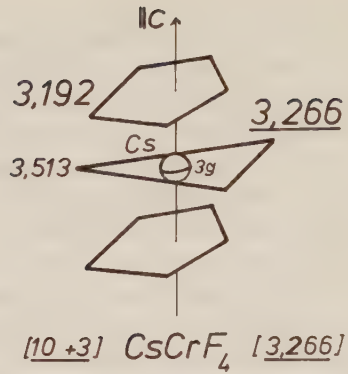
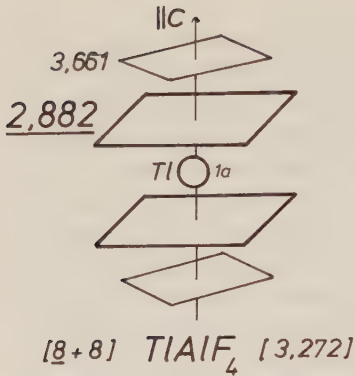


Abb. 28: Cäsium-(Fluor)-Koordinationsbeispiele
im Vergleich mit $TlAlF_4$

Tabelle 21:

Cs₄Cr₅F₁₉: Berechnung der Bindungsvalenzen nach Allmann (1): $v_i = 10(\bar{L}(v) - L(v) + \Delta\bar{L}(v))/2k$

KZ (Σ) → i,j		3·6 = 18		2·6 = 12		2·13 = 26		2·12 = 24		(80)	
Anionen		Kationenj(2k) Cr 1(0,78) Cr 2		Cs 1 (1,10)		Cs 2		(L(1)-Werte, s. Tab. 22)			
i	j	$\bar{L}(v)$ (Å)	$\Delta\bar{L}(v)$ (Å)	$\bar{L}(v)$ (Å)	$\Delta\bar{L}(v)$ (Å)	$\bar{L}(v)$ (Å)	$\Delta\bar{L}(v)$ (Å)	$\bar{L}(v)$ (Å)	$\Delta\bar{L}(v)$ (Å)	$\bar{L}(v)$ (Å)	$\Delta\bar{L}(v)$ (Å)
1	1	1,933	0,000	1,933	0,000	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
2	2	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
3	3	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
4	4	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
5	5	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
6	6	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
7	7	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
8	8	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
9	9	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
10	10	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
11	11	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
12	12	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
13	13	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
14	14	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
15	15	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
16	16	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
17	17	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
18	18	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
19	19	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
20	20	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
21	21	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
22	22	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
23	23	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
24	24	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
25	25	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
26	26	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
27	27	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
28	28	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
29	29	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
30	30	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
31	31	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
32	32	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
33	33	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
34	34	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
35	35	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
36	36	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
37	37	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
38	38	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
39	39	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
40	40	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
41	41	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
42	42	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
43	43	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
44	44	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
45	45	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
46	46	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
47	47	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
48	48	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
49	49	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
50	50	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
51	51	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
52	52	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
53	53	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
54	54	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
55	55	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
56	56	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
57	57	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
58	58	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
59	59	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
60	60	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
61	61	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
62	62	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
63	63	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
64	64	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
65	65	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
66	66	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
67	67	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
68	68	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
69	69	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
70	70	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
71	71	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
72	72	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
73	73	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
74	74	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
75	75	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
76	76	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
77	77	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
78	78	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
79	79	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
80	80	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
81	81	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
82	82	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
83	83	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
84	84	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
85	85	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
86	86	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
87	87	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
88	88	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
89	89	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
90	90	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
91	91	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
92	92	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
93	93	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
94	94	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
95	95	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
96	96	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
97	97	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
98	98	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
99	99	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		
100	100	1,942	0,009	1,942	0,009	3,379	-0,099	3,434	-0,057		

 $KZ_{ji} = KZ_{ji}/v_j$ (= Koordinationszahl/Wertigkeit des Kations) v'_j/v''_i = berechnete Kationen-/Anionenvalenz i = Ionenhäufigkeit [weitere Erläuterungen (L, 2k, v_i etc.) s. 89 ff.]

ionen erhebliche Abweichungen von den zu erwartenden Valenzsummen aufweisen, wurde versuchsweise eine Rechnung ohne das 19. Fluoridion durchgeführt. Dabei ändert sich der Mittelwert der Cs1 - F -Abstände von 3,379 Å (CsF₁₃) auf 3,407 Å (CsF₁₂). Um die Elektroneutralitätsbedingung zu erfüllen, mußte eines der fünf Chromionen die Wertigkeit +2 erhalten - entsprechend der hypothetischen Zusammensetzung Cs₄Cr(II)Cr(III)₄F₁₈. Da eine partielle Erniedrigung der Valenz eines Chrom(III)-Ions größere Cr - F -Abstände zur Folge hätte und $\bar{L}^v_{Cr1-F} > \bar{L}^v_{Cr2-F}$, kam für das zweiwertige Chromion nur die Ansiedlung in der Position Cr1 in Frage. Die Atome dieser Lage erhielten dementsprechend die gegenüber früher erniedrigte mittlere Ladung von $v = 8/3$. Die resultierenden Valenzsummen v' der Rechnung unter Annahme der Zusammensetzung Cs₄CrCr₄F₁₈ im Vergleich zu Cs₄Cr₅F₁₉ sind in Tabelle 22 aufgeführt:

Tabelle 22:

Valenzsummen im Cs₄CrCr₄F₁₈ (Cs₄Cr₅F₁₉)

Ion	i	(i)	i·v	(i·v)	$i \cdot \sum_{ji} v_i / \underline{KZ}_{ji}$		L(1)/(L(1)) (Å)
Cr1	3	(3)	8	(9)	8,00	(9,00)	1,658 / (1,698)
Cr2	2	(2)	6	(6)	6,00	(6,00)	1,662 / (1,662)
Cs1	2	(2)	2	(2)	2,00	(2,00)	2,092 / (2,053)
Cs2	2	(2)	2	(2)	2,00	(2,00)	2,190 / (2,190)
			18	(19)	18,00	(19,00)	
Cs ₄ CrCr ₄ F ₁₈ :							
Ion $\bar{L}(v)$; $\bar{L}(v)_{\text{korrr}}$ (Å)							
F1	6	(6)	6	(6)	6,13	(6,35)	Cr1 1,933; 1,933
F2	6	(6)	6	(6)	6,23	(6,51)	Cr2 1,903; 1,897
F3	6	(6)	6	(6)	5,64	(5,81)	Cs1 3,407; 3,308
F4		(1)		(1)		(0,33)	Cs2 3,434; 3,377
			18	(19)	18,00	(19,00)	

i = Häufigkeit der Teilchen

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse zeigt, daß mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{CrCr}_4\text{F}_{18}$ bei den Fluoridionen bessere numerische Übereinstimmungen der Valenzsummen mit den Idealwerten erzielt werden als mit $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$. Verglichen mit den Resultaten von CsCrF_4 und NaCrF_4 sind die Abweichungen nun von gleicher Größendordnung, wobei jedoch im NaCrF_4 die Natriumionen im Durchschnitt relativ gut, die Cäsiumionen im $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{18(19)}$ (und im CsCrF_4) in geringerem Maße zur Ladungskompensation der koordinierten Fluoridionen beitragen. Die große Polarisierbarkeit des Cäsiums in einem relativ starren Oktaedergerüst, das außer der Verschiebung ganzer Schichten wenig Anpassungsmöglichkeit bietet, mag dies zum Teil ausgleichen. Dabei ist hervorzuheben, wie stark die Valenzverringering in den Cr1-Lagen, die allein für die Absenkung des F1-Beitrags von 6,35 ($\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$) auf 6,13 ($\text{Cs}_4\text{CrCr}_4\text{F}_{18}$) verantwortlich ist, die Verhältnisse ändert.

Zwar soll nach diesen Rechnungen nicht über die Frage des 19. Fluoridions in der Struktur - das, eingeklemmt zwischen zwei Cäsiumionen, sicher besonderen Bedingungen unterliegt - entschieden werden. Aber für die früher erwähnten Verbindungen $\text{Cs}_4\text{M(II)Cr(III)}_4\text{F}_{18}$ machen sie doch wahrscheinlich, daß sie isostrukturell sein und das M(II)-Ion in der dreizähligen Position (3e) enthalten sollten.

II. 10. Zusammenfassung

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit konnten die Strukturen von NaCrF_4 , CsCrF_4 und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ aufgeklärt werden. Dabei konnte die schon aus Röntgenpulverdaten ersichtliche Abweichung vom TlAlF_4 -Typ (14) und seinen Varianten bestätigt werden. Dieser Typ wurde aber am Beispiel von NH_4CrF_4 durch Pulveruntersuchungen grundsätzlich belegt (s. I. 10. b, S. 28 ff.) und ist wie dort mit allenfalls kleinen Abwandlungen auch für RbCrF_4 (I) und TlCrF_4 anzunehmen. NaCrF_4 kristallisiert als einziger der übrigen Vertreter

ACrF_4 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ (II-Form) und Cs) in einer Schichtstruktur, wobei aber durch Übergang zur cis-Eckenverknüpfung der CrF_6 -Oktaeder in einer Richtung eine Aufrauhung der Schichten bewirkt wird. Zusätzliche Verdrehungen und Verkantungen der Oktaeder gegeneinander führen zu einer sehr unregelmäßigen Anordnung der Bauelemente.

Mit CsCrF_4 konnte ein neuer Strukturtyp aufgeklärt werden, dessen Grundanordnung aus Dreierketten von CrF_6 -Oktaedern besteht, wie sie in dieser isolierten Form noch nicht bekanntgeworden sind. Eine Überstruktur dieses Typs konnte unterdessen von anderer Seite (20) auch für KCrF_4 bestimmt werden. Ähnliche Verhältnisse dürften auch für RbCrF_4 (II) gelten; jedoch konnte dieser Punkt nicht endgültig geklärt werden.

Somit kann als gesichert angenommen werden, daß sämtliche bislang bekanntgewordenen ACrF_4 -Beispiele sich auf drei Strukturtypen bzw. ihnen verwandte Strukturen verteilen:

NaNbO_2F_2 -Typ (2): NaCrF_4 (auch NaVF_4 , NaFeF_4 (60)),

TiAlF_4 -Typ (14): NH_4CrF_4 , RbCrF_4 (I), TiCrF_4
(auch KFeF_4 (25), RbFeF_4 (26),
 CsFeF_4 (9), $\alpha\text{-NaTiF}_4$ (46))

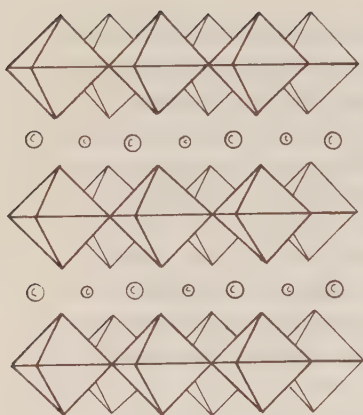
CsCrF_4 -Typ: KCrF_4 (20), RbCrF_4 (II).

Während die Angaben de K o z a k s hinsichtlich dimorpher Verbindungen ACrF_4 (37) im Falle von RbCrF_4 bestätigt werden konnten, ist diese Frage bezüglich KCrF_4 noch nicht zufriedenstellend gelöst worden (20, 32, diese Arbeit). Stattdessen konnte im System KF/CrF_3 eine weitere Verbindung nahe der 1:1-Zusammensetzung KCrF_4 gefunden werden; ihre vollständige Identifizierung steht noch aus, jedoch sprechen Einkristalluntersuchungen für die Zusammensetzung $\text{K}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$.

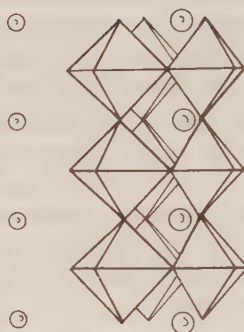
Eine weitere, vom 1:1-Verhältnis abweichende Verbindung konnte mit $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ in Form von Einkristallen gefunden werden. Zwar bestehen keine Zweifel hinsichtlich des Alkali-Chrom-Verhältnisses (4:5), doch konnte auch eine

vollständig durchgeführte Strukturbestimmung keine endgültige Sicherheit hinsichtlich der Wertigkeit aller Chromionen bringen. Dennoch sprechen die meisten relevanten Befunde für die Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ mit fünf dreiwertigen Chromionen. Als Alternative bietet sich die Formulierung $\text{Cs}_4\text{Cr(II)Cr(III)}_4\text{F}_{18}$, deren Analoga mit Fe(II) , Co(II) und Ni(II) anstelle des Cr(II) bekannt sind (32). Daß diese Verbindungen auch tatsächlich zweiwertige Übergangsmetallkationen (und nicht auf-oxidiertes M(III)) enthalten, konnte mittels Mößbauerspektroskopie an Einkristallen von $\text{Cs}_4\text{FeCr}_4\text{F}_{18}$ nachgewiesen werden.

Zur Übersicht sind in Abbildung 29 nochmals die im Verlaufe dieser Arbeit aufgeklärten Strukturen von NaCrF_4 , CsCrF_4 sowie $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ und als Vergleich die von TlAlF_4 (14) abgebildet.



$TlAlF_4$



$CsCrF_4$

$NaCrF_4$

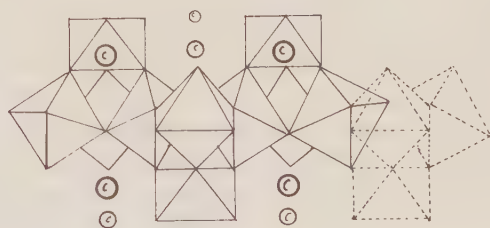
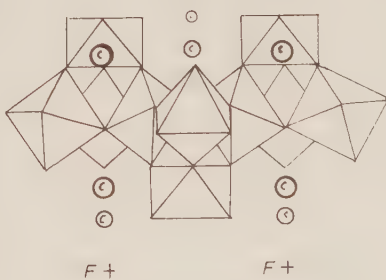
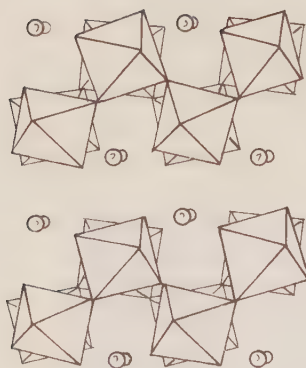


Abb. 29: Strukturbeispiele

III. Magnetische Untersuchungen an Pulvern

III. 1. Durchführung und Auswertung der Messungen

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an Pulverpräparaten von Verbindungen $ACrF_4$ ($A = Na, K, Rb, Cs, Tl(I)$) und $K_2Cr_5F_{17}$ sind bereits früher durchgeführt worden (32, 31). Sie wurden im Verlauf dieser Arbeit durch Untersuchungen an NH_4CrF_4 , $Cs_4CoCr_4F_{18}$ und $Cs_4NiCr_4F_{18}$ ergänzt, deren Ergebnisse hier in ausführlicher Form wiedergegeben werden (s. Tab. 23, 24 und 25). Dabei werden die Resultate früherer Messungen zum Vergleich herangezogen (Abb. 30, 31, 32 und 33, Tab. 26). Die magnetischen Messungen wurden mit einem vibrating-sample-Magnetometer (MRC) der Firma Princetown Applied Research vorgenommen, wobei mittels eines eingebauten Kryostaten Temperaturen zwischen 4,2 K (Flüssigheliumtemperatur) und Zimmertemperatur eingestellt werden konnten. Ein Elektromagnet der Firma Varian lieferte Feldstärken bis zu $H = 18,7$ kOe, und es wurden in der Regel bei jeder Meßtemperatur acht Feldstärken von 18,7 kOe bis zu 7,14 kOe - beim NH_4CrF_4 bis zu 521 Oe - eingestellt. Die Umrechnung des experimentell zugänglichen Meßwerts, des gesamten magnetischen Moments der Probe M_{ges} , in bei der graphischen Darstellung verwendete inverse molare Suszeptibilitäten $1/\chi_m$ erfolgte mit einem programmierbaren Tischcomputer 20 A der Firma Hewlett/Packard.

Zunächst wurde in Eichmessungen der nicht von der Temperatur, jedoch von der Feldstärke abhängige diamagnetische Effekt des leeren Probenhalters M_1^- ermittelt, der sich additiv mit dem magnetischen Moment der Substanz M_S zum experimentellen Gesamtmoment zusammensetzt:

$$M_{ges} = M_S + M_1^-.$$

Der diamagnetische Leereffekt des Probenhalters M_1^- ist

negativ und dem durch paramagnetische Ionen verursachten magnetischen Moment M_S der Substanz entgegengerichtet. Daher muß sein Absolutbetrag zum experimentellen Gesamtmoment addiert werden:

$$M_S = M_{\text{ges}} + |M_1^-|.$$

Unter Division des magnetischen Gesamtmoments der Substanz M_S durch die Einwaage m und das jeweils angelegte Magnetfeld H wird die Grammsuszeptibilität der Probe X'_g errechnet, aus der sich nach der Multiplikation mit dem Molekulargewicht MG der Substanz die Molsuszeptibilität X'_m ergibt:

$$X'_g = M_S / m \cdot H; \quad X'_m = X'_g \cdot MG.$$

Die so erhaltene molare Gesamtsuszeptibilität der Substanz entspricht noch nicht dem Anteil des nur durch Paramagnetismus aufgrund ungepaarter Elektronen erzeugten magnetischen Effekts, sondern ist noch vermindert um den entgegengerichteten, diamagnetischen Beitrag der Probe X_m^- :

$$X'_m = X_m - |X_m^-|.$$

Die molare diamagnetische Korrektur kann additiv aus den Einzelinkrementen nach S e l w o o d (53) zusammengesetzt und direkt auf die molare Suszeptibilität oder nach Division durch das Molekulargewicht auf die Grammsuszeptibilität der Probe angewandt werden, um aus den Gesamtsuszeptibilitäten X' die rein paramagnetischen Suszeptibilitäten X der Substanz zu errechnen:

$$X_m = X'_m + |X_m^-|; \quad X_g = X'_g + |X_m^-| / MG.$$

Die schließlich erhaltenen molaren Suszeptibilitäten der Probe wurden auf ein Mol paramagnetische Kationen bezogen, indem sie durch die Zahl der in der Formel enthalte-

nen Ionen mit ungepaarten Elektronen geteilt wurden - im Falle von $K_2Cr_5F_{17}$, $Cs_4CoCr_4F_{18}$ und $Cs_4NiCr_4F_{18}$ jeweils durch 5.

Die bei einer Meßtemperatur und verschiedenen Feldstärken ermittelten reziproken molaren Suszeptibilitäten $1/\chi_m(T,H)$ wurden, soweit sie innerhalb des Meßfehlers konstant waren, gemittelt. Im Falle mit zunehmender Feldstärke ansteigender reziproker Suszeptibilität wurden die Werte in einem $\chi_m(T) - 1/H$ - Diagramm linear auf $1/H = 0$ ($H = \infty$) extrapoliert, indem eine Ausgleichsgerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet wurde. Wenn die Meßpunkte auf einer gekrümmten Kurve lagen, konnte nach einer Methode von K n a p p w o s t (30) meist die Linearität durch die Beziehung

$$f_{(H)} = \frac{2H - H_S}{H^2}$$

hergestellt werden. Der variable Parameter H_S hat die physikalische Bedeutung einer Sättigungsfeldstärke, die in den angewandten Fällen vermerkt ist.

Aus den so ermittelten, für eine Temperatur charakteristischen, auf unendliche Feldstärke extrapolierten reziproken molaren Suszeptibilitäten $1/\chi_m$ wurden noch jeweils das nach

$$\mu_{eff} = 2,828 \cdot \sqrt{\chi_m \cdot T} = \sqrt{8 \cdot \chi_m \cdot T}$$

ermittelte effektive magnetische Moment μ_{eff} (in B.M.) sowie das reduzierte Moment R als Quotient aus dem effektiven Moment μ_{eff} und dem Bezugsmoment μ_0 für jede Meßtemperatur errechnet.

Für die reinen Chrom(III)verbindungen wurde dabei der spin-only-Wert des d^3 -Systems von

$$\mu_{0,d^3} = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S+1)} \text{ B.M.} = \sqrt{4 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}} \text{ B.M.} = 3,873 \text{ B.M.}$$

gewählt. Die Verwendung des spin-only-Wertes ist berech-

tigt, da bei den Cr^{3+} -Ionen mit $t_{2g}^3 e_g^0$ -Konfiguration (Halbbesetzung des energietiefsten Niveaus) der Grundzustand keinen Bahnbeitrag zum magnetischen Moment liefert. Ein Bahnmoment, das aus dem ersten angeregten Zustand stammt und hier mit umgekehrtem Vorzeichen eingeht, kann, wie die experimentellen Werte vielen Chrom(III)-verbindungen mit $\mu_{\text{eff}} \approx 3,8$ B.M. zeigen, vernachlässigt werden.

Das ist beim zweiwertigen Nickel (d^8) nicht der Fall. Dem ebenfalls bahnmomentfreien Grundzustand $t_{2g}^6 e_g^2$ mit dem spin-only-Wert

$$\mu_S = \sqrt{8} \text{ B.M.} = 2,828 \text{ B.M.}$$

wird vom angeregten Zustand ein Bahnbeitrag zugemischt, der das effektive Moment in wechselwirkungsfreien Ni(II)-fluorverbindungen (z.B. Li_2NiF_4) erfahrungsgemäß recht genau auf

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{10} \text{ B.M.} = 3,163 \text{ B.M.}$$

erhöht. Dieser Wert ist als Bezugsmoment μ_0 für Ni(II) verwendet worden (12).

Noch größer ist der Bahnbeitrag beim zweiwertigen Kobalt (d^7), weil er hier schon aus dem Grundzustand $t_{2g}^5 e_g^2$ stammt. Anstelle des spin-only-Wertes von

$$\mu_S = \sqrt{15} \text{ B.M.} = 3,873 \text{ B.M.}$$

führt dies bei vollem Bahnbeitrag zu Momenten bis

$$\begin{aligned} \mu_{S+L} &= \sqrt{4 \cdot S \cdot (S+1) + L \cdot (L+1)} = \sqrt{4 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} + 3 \cdot 4} \text{ B.M.} \\ &= 5,196 \text{ B.M.} \end{aligned}$$

Da die wechselwirkungsfreie Co(II)fluorverbindung $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die praktisch diesen Wert zeigt, nicht dem Curie, sondern dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht, muß hier noch die Tempe-

raturabhängigkeit des Bezugsmoments berücksichtigt werden (12):

$$\mu_0 = 5,197 \cdot \sqrt{\frac{T}{T - \theta}} \text{ B.M.} \quad (\text{mit } \theta = -27 \text{ K}).$$

Die relativen Minima $T_{X(\max)}$ und die Néeltemperaturen T_N der untersuchten Verbindungen wurden direkt den Diagrammen $1/X_{m(H = \infty)} = f(T)$ entnommen. Dagegen wurden die Curie-Weiss-Temperaturen θ und die entsprechenden, temperaturunabhängigen Momente μ_{CW} aus den Abszissenabschnitten bzw. Steigungen $8/\mu_{CW}^2$ der Ausgleichsgeraden ermittelt, die sich nach der Kleinsten-Quadrate-Methode aus den bei höheren Temperaturen gelegenen Meßpunkten im $1/X_{m(H = \infty)} - T$ -Diagramm durch Extrapolation auf $1/X_m = 0$ ergaben:

$$1/X_m = \frac{8 \cdot (T - \theta)}{\mu_{CW}^2}; \quad \mu_{CW} = \sqrt{8 \cdot X_m \cdot (T - \theta)}$$

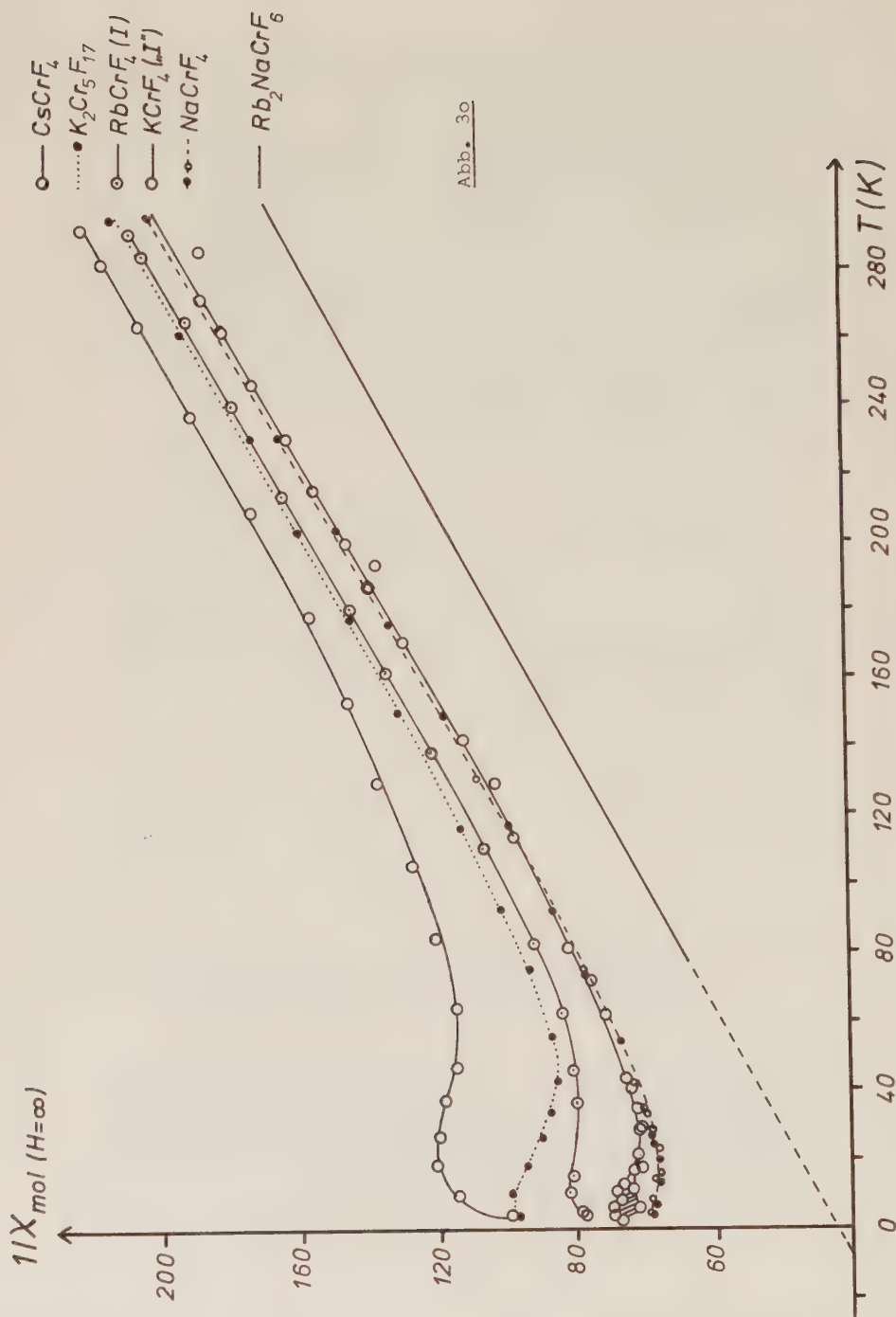
In den Tabellen 23, 24 und 25 sind neben den auf unendliche Feldstärke extrapolierten reziproken paramagnetischen Suszeptibilitäten $1/X_{m(H = \infty)}$ (im folgenden $1/X_m$) und den daraus nach

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot X_m}$$

berechneten effektiven magnetischen Momenten auch die reduzierten Momente $R = \mu_{\text{eff}}/\mu_0$ angegeben.

III. 2. Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen an Verbindungen $ACrF_4$ ($A = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl$) sowie $K_2Cr_5F_{17}$, $Cs_4CoCr_4F_{18}$ und $Cs_4NiCr_4F_{18}$

Die resultierenden $1/X_m - T$ -Kurven der bereits früher (31, 32) untersuchten Verbindungen $ACrF_4$ ($A = Na, Rb, K, Cs$) und $K_2Cr_5F_{17}$ sind in Abbildung 30 wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der wechselwirkungsfreien Verbindung Rb_2NaCrF_6 - wie auch in allen übrigen $1/X_m - T$ -



Diagrammen - mit eingezeichnet. Tabelle 23 enthält die Ergebnisse der magnetischen Messung an NH_4CrF_4 , die als $1/X_m - T$ -Kurve neben RbCrF_4 (I) und dem ebenfalls bereits früher untersuchten TlCrF_4 (32) in Abbildung 31 wiedergegeben sind. Eine Zusammenfassung aller untersuchten Verbindungen bringt Tabelle 26.

NaCrF_4 zeigte eine starke, spontan auftretende Feldstärkeabhängigkeit der molaren Suszeptibilität bei Temperaturen unterhalb von 30 K, derart, daß bei höchster Feldstärke die jeweils niedrigste Suszeptibilität gemessen wurde. In Abbildung 32 ist dieser Effekt in einem Diagramm zu erkennen, in dem die Gramm-Magnetisierung der Probe M_g gegen die Feldstärke H aufgetragen ist. Die Extrapolation der Kurven auf $H = 0$ ist rein willkürlich und wurde zu keinen weiteren Aussagen verwandt. Zum Vergleich sind auch die übrigen ACrF_4 -Beispiele mit eingezeichnet, soweit sich ähnliche Feldstärkeabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilitäten ergaben. Dabei sind jedoch von allen untersuchten Beispielen die Werte der Messung bei Flüssigheliumtemperatur in die Darstellung aufgenommen.

Unter Verwendung der Beziehung

$$f(H) = \frac{2H - H_S}{H^2} \quad (30)$$

konnte in fast allen Fällen ein gerader Verlauf der Suszeptibilitätskurve in Abhängigkeit von der Feldstärke erzielt werden; für NaCrF_4 betrug dabei die Sättigungsfeldstärke H_S 1000 Oe. Diese Verbindung zeigte mit KCrF_4 das schwächste antiferromagnetische Verhalten aller untersuchten Substanzen sowie ein äußerst flaches Minimum um 15 K und einen kaum erkennbaren Wendepunkt um 8 K (s. Abb. 30).

KCrF_4 zeigte dagegen ein früheres Abweichen der $1/X_m - T$ -Kurve von der Geraden. So waren ein flaches Minimum bei 25 K und ein Wendepunkt um 15 K zu erkennen, und die Kurve zeigte zum Nullpunkt der Temperaturskala hin ein cha-

Tabelle 23:

NH_4CrF_4 : Ergebnisse der magnetischen Messungen

T (K)	$1/X_m$	μ_{eff} (BM)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{R}}/\mu_0$	
289,0	197,0	3,426	0,885	
272,0	187,8	404	879	
262,5	183,6	382	873	
252,0	177,9	366	869	
234,0	169,0	328	589	
220,5	162,3	297	851	
207,0	155,7	261	842	
196,5	146,9	271	845	
172,5	132,9	222	832	
159,6	126,4	178	821	
149,0	120,6	144	812	
138,5	113,6	123	806	
123,0	105,3	057	789	
112,5	99,6	006	776	
97,2	92,3	2,904	779	
90,5	88,9	854	737	
71,5	79,8	677	691	
60,2	75,1	532	654	
53,6	73,1	422	625	
46,0	72,7	250	581	
39,0	71,5	089	539	
35,5	68,9	030	524	H_S (Oe)
29,5	61,5	1,959	506	400
27,0	60,5	890	488	400
23,0	58,8	769	457	350
13,5	58,8	355	350	350
8,5	58,8	075	278	350
5,0	58,8	0,680	176	350

(Einwaage $m = 84,08$ mg)

$\theta = -67,4$ K, $T_N = 34$ (2) K, $\mu_0 = \sqrt{15}$ BM

$\mu_{\text{CW}} = 3,79_0$ BM, $\mu_{\text{CW}}/\mu_0 = 0,978$

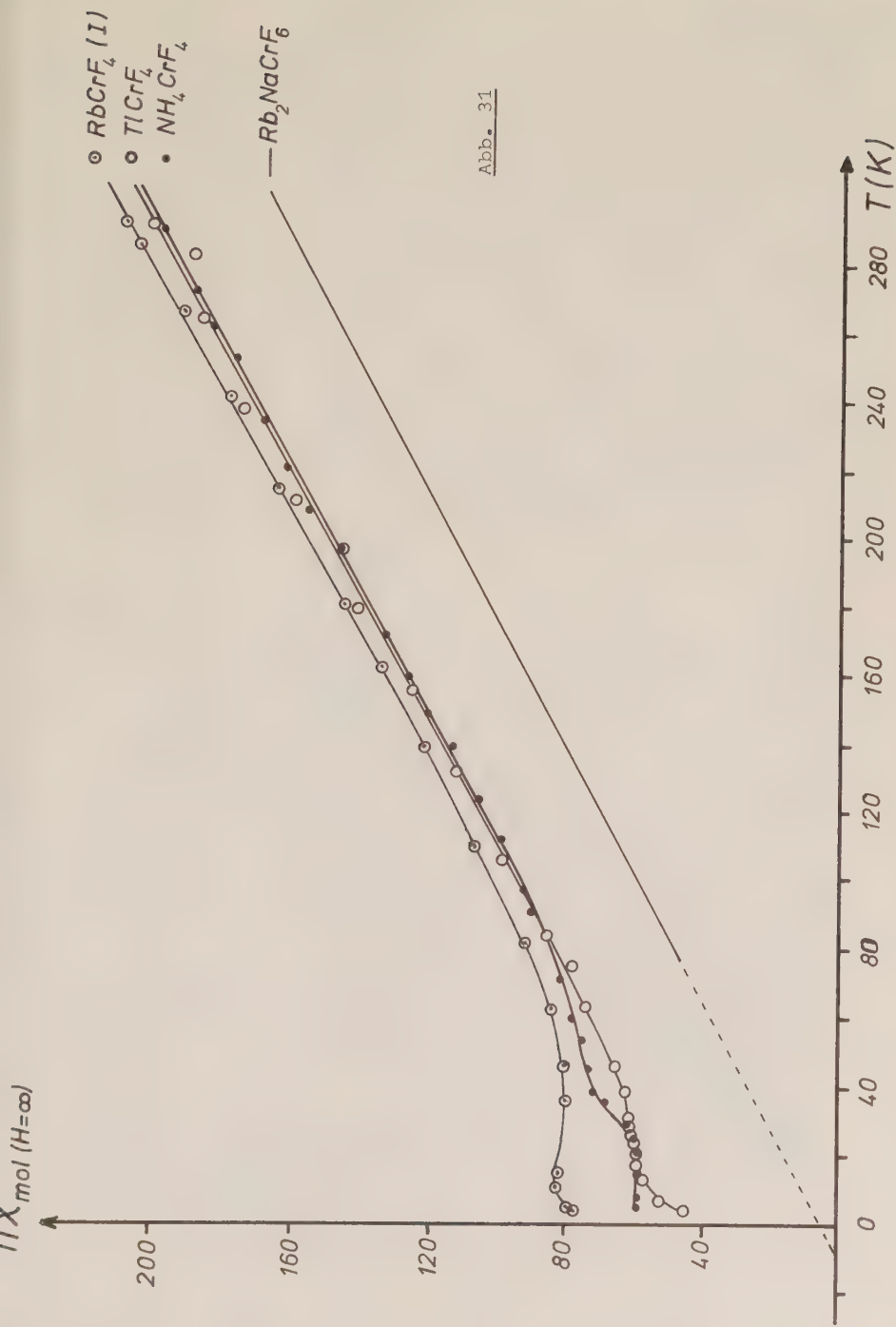


Abb. 31

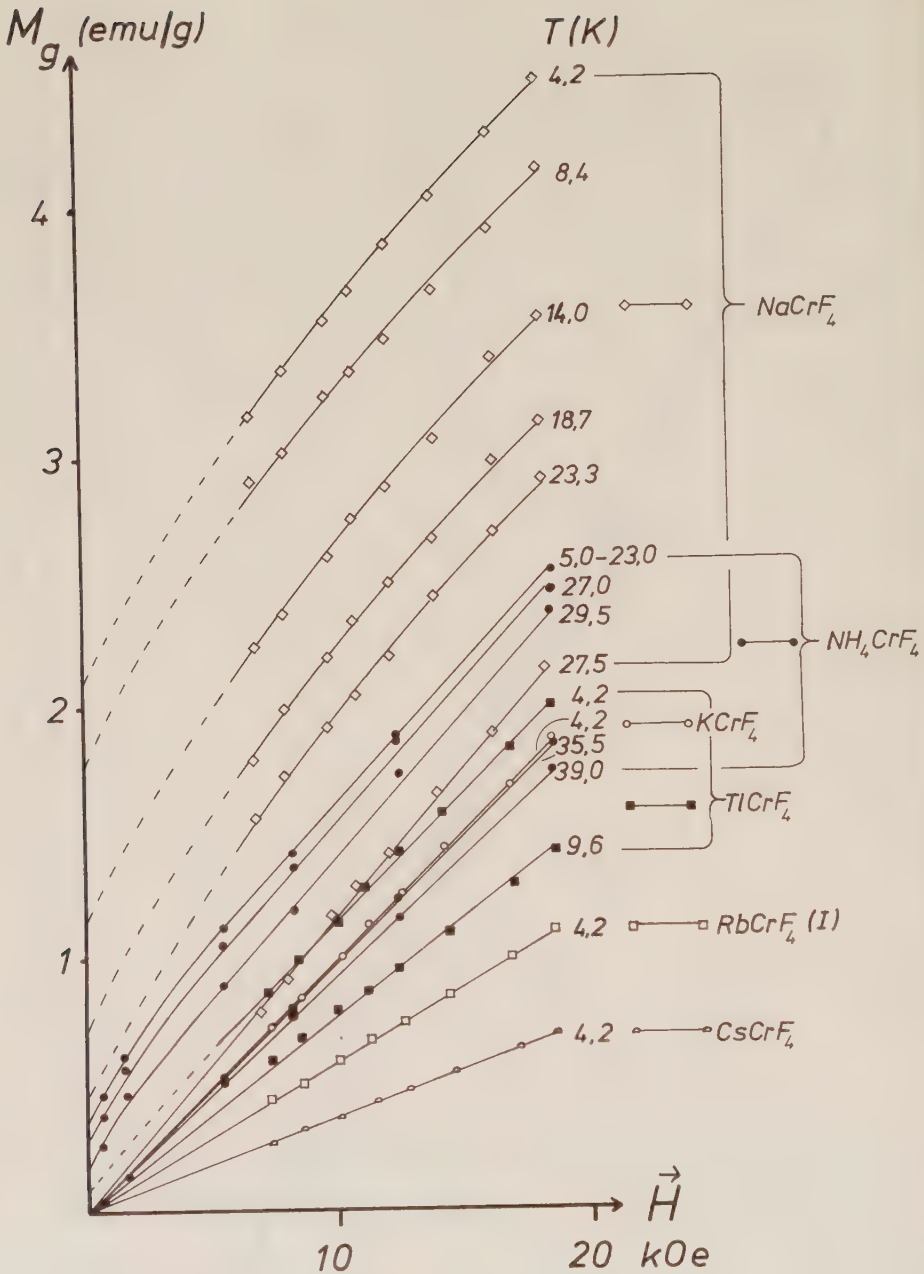


Abb. 32: Feldstärkeabhängigkeit der Magnetisierung

rakteristisches Umlenken zu Werten niedrigerer reziproker Suszeptibilität, nachdem ein relatives Maximum bei etwa 8 K durchlaufen war. Die Molsuszeptibilitäten erwiesen sich als äußerst schwach feldstärkeabhängig und konnten linear auf unendliche Feldstärke extrapoliert werden. Nicht wesentlich stärker antiferromagnetisches Verhalten als NaCrF_4 und KCrF_4 zeigten NH_4CrF_4 und TlCrF_4 (s. Abb. 31). Bei NH_4CrF_4 ergab sich ein linearer Kurvenverlauf bis etwa 110 K, dann ein angedeutetes Minimum unterhalb 60 K, ein weiteres, bei den übrigen Verbindungen ACrF_4 nie beobachtetes Absinken mit einem Wendepunkt bei 35 K und schließlich ein gerader Verlauf parallel zur Abszisse. Dabei wurden unterhalb 40 K ähnlich große Feldstärkeabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilität wie bei NaCrF_4 beobachtet (s. Abb. 32), die erst nach Anwendung der Beziehung

$$f(H) = \frac{2H - H_S}{H^2}$$

mit $H_S = 400$ bzw. 350 Oe eine Extrapolation auf $H = \infty$ zuließen. Die Néeltemperatur von NH_4CrF_4 konnte mit $34 (\pm 2)$ K ermittelt werden. TlCrF_4 zeigte bis ca. 70 K einen geraden Verlauf der $1/X_m - T$ -Kurve, wobei bis etwa 45 K lineare Abhängigkeiten der Suszeptibilität von der Feldstärke beobachtet wurden. Bei tieferen Temperaturen ergab die Extrapolation der Suszeptibilitäten auf $H = \infty$ unter Verwendung der bei niedrigen Feldern ermittelten Werte niedrigere Suszeptibilitäten X_m als die Ergebnisse der "Hochfeld"-Messungen. Dieser Effekt konnte an zwei unabhängig durchgeführten Messungen zwei verschiedener Präparate reproduziert werden. Die Extrapolation auf $1/H = 0$ erfolgte schließlich nur unter Berücksichtigung der "Niederfeld"-Werte. Die so ermittelte $1/X_m - T$ -Kurve zeigte ein relatives Minimum bei 27 K, einen Néelpunkt bei 20 K und zu tieferen Temperaturen hin wieder das auch bei KCrF_4 schon beobachtete Abknicken zu größeren Suszeptibilitäten hin.

RbCrF_4 (I) zeigte im Vergleich mit den übrigen Verbindungen

ACrF_4 mittelstarken Antiferromagnetismus und ein Abweichen vom geraden Verlauf der $1/X_m - T$ -Kurve bei ca. 100 K. Ein flaches Minimum und ein Wendepunkt konnten bei 30 K bzw. 20 K beobachtet werden (s. Abb. 30 und 31). Ebenfalls erfolgte wieder das Abknicken der Kurve zu höheren Suszeptibilitäten bei niedrigsten Temperaturen. Eine Feldstärkeabhängigkeit der X_m -Werte wurde praktisch nicht beobachtet.

Auf eine Messung an RbCrF_4 (II) wurde verzichtet, da das vorliegende Material nicht rein war; im Röntgenpulverdiffraktogramm waren deutlich die stärksten Interferenzen der (I)-Form zu erkennen.

CsCrF_4 zeigte von allen untersuchten Verbindungen das stärkste antiferromagnetische Verhalten mit dem Abweichen vom geraden Verlauf der $1/X_m - T$ -Kurve bei bereits ca. 150 K. Ein Minimum bei 55 K, ein Wendepunkt bei 40 K und ein extrem starkes Abbiegen der Suszeptibilität nach höheren Werten unterhalb 20 K konnten beobachtet werden (s. Abb. 30). Eine Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität war nur bei Flüssigheliumtemperatur schwach zu erkennen. Die Extrapolation auf unendliche Feldstärke ($H = \infty$) erfolgte hier mit einem Kleinst-Quadrate-Verfahren.

Die zum Vergleich mit untersuchte Verbindung $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ zeigte bis herab zu ca. 50 K fast denselben Verlauf der $1/X_m - T$ -Kurve wie RbCrF_4 (I). Ein Minimum bei 45 K, ein Wendepunkt bei 20 K und ein leichtes Abknicken nach höheren Suszeptibilitäten unterhalb 15 K konnten registriert werden. Über den gesamten Temperaturbereich hin wurde eine lineare Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilitäten beobachtet, die in jedem Falle durch graphische Extrapolation auf unendliche Feldstärke korrigiert werden konnte. Die resultierende $1/X_m - T$ -Kurve ist in Abbildung 30 wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Pulversuszeptibilitätsmessungen an $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ und $\text{Cs}_4\text{NiCr}_4\text{F}_{18}$ sind nur von begrenzter Aussagekraft, da die Präparate, wenn auch nur in geringem

Maße, durch andere Phasen verunreinigt waren. Cs₄CoCr₄F₁₈ zeigte über den gesamten erfaßten Temperaturbereich antiferromagnetisches Verhalten ($\mu_{\text{eff}}/\mu_0 < 1$), und die Extrapolation des geraden $1/X_m - T$ -Kurventeils auf $1/X_m = 0$ ergab eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta = -50,5$ K. Ein bei den reinen Chrom(III)verbindungen ACrF_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ nie beobachtetes Absinken der reziproken Suszeptibilität unter die aus dem Hochtemperaturverlauf berechnete Ausgleichsgerade bei Temperaturen unterhalb 50 K könnte als ferrimagnetisches Verhalten gedeutet werden, das durch Überlagerung der durch die beiden verschiedenen Kationen erzeugten magnetischen Untergitter zustandekommt. Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen an Cs₄CoCr₄F₁₈ sind in Tabelle 24 zusammengefaßt und als $1/X - T$ -Kurve in Abbildung 33 wiedergegeben. Feldstärkeabhängigkeiten der Suszeptibilität waren unterhalb 20 K zu beobachten, wobei ab 14 K zu tieferen Temperaturen hin eine lineare Abhängigkeit erst durch Anwendung der Beziehung

$$f_{(H)} = \frac{2H - H_S}{H^2} \quad (30),$$

jedoch mit Sättigungsfeldstärken H_S von 8 bzw. 7 kOe hergestellt werden konnte.

Zwei Messungen an verschiedenen Präparaten von Cs₄NiCr₄F₁₈ (s. Tab. 25 und Abb. 33) lieferten innerhalb des Meßfehlers die gleichen Resultate. Erst unterhalb 10 K wurden nicht mehr lineare Feldstärkeabhängigkeiten der Suszeptibilitäten beobachtet. Die Krümmung der $X_m - H$ -Kurven war jedoch so gering, daß mit einer Sättigungsfeldstärke von $H_S = 500$ Oe nach obenstehender Beziehung (30) ein linearer Verlauf erzielt werden konnte. Die Verbindung zeigte antiferromagnetisches Verhalten und eine mittels Ausgleichsgerade der Meßwerte im Hochtemperaturbereich bestimmte Curie-Weiss-Temperatur von $\theta = -50,2$ K. Ein Absinken der Kurve $1/X_m$ gegen T unter die Ausgleichsgerade des bei höheren Temperaturen geradlinigen Teils der Kurve wurde schon ab ca. 100 K beobachtet, jedoch folgte, im Gegensatz zu Cs₄CoCr₄F₁₈, ein

Tabelle 24:

$\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$: Ergebnisse der magnetischen Messungen

$$MG_{\text{mag}} = MG/5 \quad (0,2 \text{ Co} + 0,8 \text{ Cr})$$

$$\mu_{\text{O}(T)} = \sqrt{0,2 \cdot \mu_{\text{O}(\text{Co}^{++})\text{CW}}^2 \cdot \frac{T}{T - \theta_{(\text{Co}^{++})}} + 0,8 \cdot 15} \quad \text{BM}$$

$$\mu_{\text{O}(\text{Co}^{++})\text{CW}} = 5,19_7 \text{ BM} \quad (12)$$

$$\theta_{(\text{Co}^{++})} = -27 \text{ K} \quad (12)$$

$$\mu_{\text{O}(\text{Cr}^{+++})} = \sqrt{15} \text{ BM} \quad (= \sqrt{4 \cdot (\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2})})$$

T (K)	1/X _m	μ_{eff} (BM)	μ_{O} (BM)	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{O}}$	
252,5	148,5	3,688	4,109	0,898	
246,0	146,0	671	107	894	
212,0	132,5	577	098	873	
180,0	117,0	508	086	858	
140,0	96,0	415	066	840	
114,0	83,0	314	046	819	
93,5	73,0	201	024	795	
78,0	64,0	122	002	780	
63,5	57,5	018	3,978	759	
54,0	51,0	2,910	950	737	
44,5	45,0	812	919	718	
39,4	41,5	756	899	707	
33,7	37,5	681	873	692	
27,5	31,5	642	873	689	
18,7	26,0	398	770	636	H _S (Oe)
14,0	21,3	293	721	616	8000
7,5	16,5	1,907	630	525	7000
4,5	15,0	566	576	438	7000

Einwaage m = 91,48 mg

$\theta = -50,5 \text{ K}$, $\mu_{\text{CW}} = 3,97_8 \text{ BM}$, $\mu_{\text{O}(T=\infty)} = 4,17_2 \text{ BM}$

$\mu_{\text{CW}}/\mu_{\text{O}(T=\infty)} = 0,954$

Tabelle 25:

$\text{Cs}_4\text{NiCr}_4\text{F}_{18}$: Ergebnisse der magnetischen Messungen

T (K)	$1/X_m$ (1) ^m	$1/X_m$ (2) ^m	μ_{eff} (BM)	μ_{eff}^R/μ_o	
296,5	201,8		3,428	0,916	
262,0	180,2		410	911	
217,5	153,0		372	901	
191,5	142,1		283	877	
156,5	119,4		238	865	
132,5	105,3		172	848	
122,5		92,9	247	868	
114,5	96,0		088	825	
100,0		81,1	141	839	
94,0	83,1		008	804	
80,3		69,6	038	812	
78,3	73,1		2,927	782	
70,6		64,0	971	794	
68,5	67,1		857	764	
61,1		58,6	889	772	
54,5	58,8		723	728	
50,5		52,5	773	741	
45,3	52,2		634	704	
43,3		47,7	693	720	
37,7	46,0		560	684	
37,7		43,9	620	700	
33,7		42,6	515	672	
30,2		37,2	548	681	
26,1		32,6	529	676	
26,0	36,7		380	636	
23,2		28,9	533	677	
20,3		24,3	583	690	
18,7		21,1	662	711	
15,5	19,5		521	674	
14,0		16,2	628	702	
11,2		16,4	340	625	
7,7	24,3		1,595	423	H_S (Oe)
7,7		23,1	633	436	500
5,5		25,2	324	354	500
4,8	27,0		193	319	500

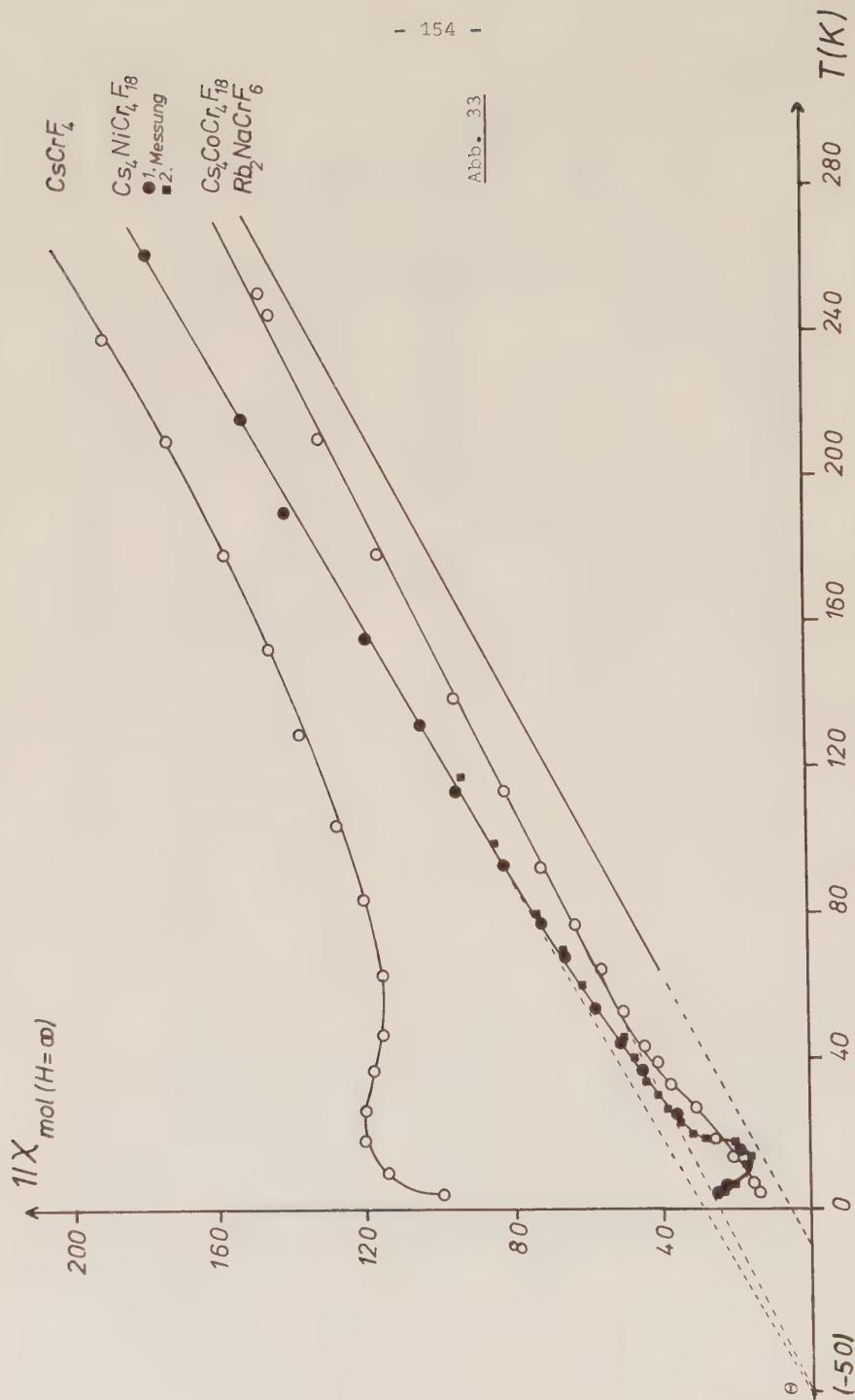
$$\mu_o = \sqrt{0,2 \cdot \mu_o^2(\text{Ni}^{++}) + 0,8 \cdot \mu_o^2(\text{Cr}^{+++})} \quad \text{BM} = 3,74_2 \text{ BM}$$

$$\mu_o(\text{Ni}^{++}) = 3,16_3 \text{ BM (12)} = \sqrt{4 \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{4}{2}} \text{ BM} + \mu_{\text{Bahn}}$$

$$\mu_o(\text{Cr}^{+++}) = \sqrt{15} \text{ BM}$$

$$\theta = -50,2 \text{ K}, T_{(X_{\text{max}})} = 12 (2) \text{ K}, \mu_{\text{CW}} = 3,71_5 \text{ BM}$$

$$\mu_{\text{CW}}/\mu_o = 0,993; \quad \text{Einwaagen: } 257,4 \text{ mg (1), } 257,6 \text{ mg (2)}$$



relativ scharfes Minimum ($T_{\chi(\max)} = 12 \text{ K}$) und danach ein Wendepunkt bei ca. 9 K. Wie bei $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$, so könnte auch hier der beobachtete Verlauf der $1/\chi_m - T$ -Kurve mit einem ferrimagnetischen Verhalten als Überlagerung zweier verschiedener magnetischer Untergitter in Einklang gebracht werden.

Diese Effekte können mit dem bekannten, Superaustausch genannten (41) Mechanismus einer anionenvermittelten magnetischen Kopplung zwischen paramagnetischen Kationen erklärt werden. Zur Vereinfachung werden hier die gegenüber den σ -Kopplungen sicher zu vernachlässigenden π -Anteile nicht berücksichtigt. Im Falle oktaedrisch koordinierter paramagnetischer Kationen resultiert antiferromagnetische Kopplung, wenn beide ein Anion flankierenden Kationen jeweils leere oder halbbesetzte e_g -Orbitale aufweisen (symmetrischer Fall). Der unsymmetrische Fall - ein e_g -Orbital des einen Kations ist leer, das des anderen halbbesetzt - führt zu ferromagnetischer Kopplung.

Demzufolge sollten in Kristallgitter reiner Chrom(III)-verbindungen ausschließlich antiferromagnetische Kopplungen beobachtet werden, da das Cr^{3+} -Ion ($t_{2g}^3 e_g^0$) nur leere e_g -Orbitale aufweist. Im Gegensatz dazu finden sich bei den zweiwertigen Liganden Co^{2+} und Ni^{2+} ($t_{2g}^5 e_g^2$ bzw. $t_{2g}^6 e_g^2$) jeweils nur halbbesetzte e_g -Orbitale. Daher sollten $\text{Co}^{2+} - \text{F} - \text{Cr}^{3+}$ - bzw. $\text{Ni}^{2+} - \text{F} - \text{Cr}^{3+}$ -Einheiten ferromagnetisch koppeln. Dies gilt aber - wenigstens bei statistischer Kationenverteilung - nicht für größere Bereiche, weil deren Ferromagnetismus sich durch antiparallel orientierte Bereiche gleicher mittlerer Größe wieder zu Antiferromagnetismus kompensieren dürfte. Andere Verhältnisse liegen vor, wenn die Kationenverteilung geordnet ist. Nach den Strukturuntersuchungen und Bindungswalenzrechnungen an $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ bzw. $\text{Cs}_4\text{CrCr}_4\text{F}_{18}$ ist dies bei den Verbindungen $\text{Cs}_4\text{M(II)Cr(III)}_4\text{F}_{18}$ insofern zu erwarten, als die M(II)-Ionen bevorzugt in der dreizähligen Lage 3e, aber dort gemischt mit Cr(III) vorliegen sollten, während die zweizählige Lage 2d nur Cr(III) enthielte (s. II. 9. c, S. 134). Für eine derartige Verteilung sind ei-

nerseits wegen der verschiedenen Zähligkeiten der Lagen und andererseits ihrer verschiedenen Besetzung $M\text{Cr}_2$ und Cr_2 mehrere Modelle denkbar, die zu Ferrimagnetismus führen. Ohne dies im einzelnen zu diskutieren, scheinen die Messungen an $\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ und $\text{Cs}_4\text{NiCr}_4\text{F}_{18}$ solche ferrimagnetischen Effekte zu bestätigen, was umgekehrt auch als unabhängiger Hinweis auf eine teilweise Kationenordnung zu werten ist. Wegen der mangelnden Reinheit der Präparate sollten diese Ergebnisse jedoch nicht überinterpretiert werden.

III. 3. Diskussion des magnetischen Verhaltens von ACrF_4 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) und $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$)

Röntgenreine Produkte lagen indessen im Falle der reinen Chrom(III)verbindungen ACrF_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ vor. Alle untersuchten Beispiele (Abb. 30, S. 144 und 31, S. 147) zeigen einheitlich Curie-Weiss-Momente von $\mu_{\text{CW}} = 3,78$ B.M., die nahe dem spin-only-Wert von $\mu_0 = 3,873$ B.M. liegen (s. Tab. 26) und mit dem für die wechselwirkungsfreie Verbindung $\text{Rb}_2\text{NaCrF}_6$ (7) gefundenen Moment von 3,84 B.M. gut übereinstimmen. Bei tieferen Temperaturen werden alle Tetrafluorochromate ACrF_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ antiferromagnetisch. Sie zeigen Curie-Weiss-Temperaturen von $-104 \text{ K} \leq \Theta \leq -61 \text{ K}$, mehr oder weniger flache Minima im Temperaturverlauf der reziproken molaren Suszeptibilitäten zwischen 55 und 15 K und als Néelpunkte anzusprechende Wendepunkte, die bei jeweils etwa 10...20 K tieferen Temperaturen liegen. Sie bezeichnen den Eintritt der dreidimensionalen magnetischen Ordnung, die durch kooperative Spinkopplung durch das ganze Gitter hindurch zustandekommt. Die Néelpunkte T_N der bereits in dieser Hinsicht näher untersuchten Eisen(III)verbindungen AFeF_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (7, 25, 26) liegen im Vergleich zu den analogen Chrom(III)verbindungen um ca. 100 K höher. Dies kann entsprechend einer häufig gemachten Beobachtung (12) damit

Tabelle 26:

ACrF₄ (A = Na, K, Rb, Cs, Tl(I), NH₄), K₂Cr₅F₁₇ und Cs₄M(II)Cr₄F₁₈ (M(II) = Co, Ni):
 Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an Pulvern

Substanz	θ (K)	T _(X^{max}) in K	T _N (K)	μ _O (BM)	μ _{CW} (BM)	μ _{CW} /μ _O	μ _{eff} (BM)/T (K)	Lit.
NaCrF ₄	-64	15	8 (?)	3,873	3,78 ₁	0,976	1,93 / 27,5 0,75 / 4,2	(32)
KCrF ₄ (I)	-61	25	15	3,873	3,78 _O	0,976	1,95 / 29,5 0,75 / 4,2	(32)
RbCrF ₄ (I)	-80	30	20	3,873	3,77 ₉	0,976	1,90 / 36,5 0,66 / 4,2	(32)
CsCrF ₄	-104	55	40	3,873	3,78 ₁	0,976	1,33 / 26,8 0,58 / 4,2	(32)
TlCrF ₄	-71	27	20	3,873	3,78 _O	0,976	1,65 / 20,2 0,86 / 4,2	(32)
NH ₄ CrF ₄	-67	23	34(±2)	3,873	3,79 _O	0,978	1,89 / 27,0 0,68 / 5,0	
K ₂ Cr ₅ F ₁₇	-83	45	20	3,873 ⁺	3,78 _O	0,976	1,52 / 26,1 0,59 / 4,2	(32)
Cs ₄ CoCr ₄ F ₁₈	-51			f(T) [⊕] (4,172) (T→∞)	3,97 ₈	0,954 (T→∞)	2,64 / 27,5 1,57 / 4,5	
Cs ₄ NiCr ₄ F ₁₈	-50	12	9 (?)	3,74 ₂ [⊕]	3,71 ₅	0,993	2,44 / 26,0 1,19 / 4,8	
Rb ₂ NaCrF ₆	-10	-	-	3,873	3,84	0,99		(7)

+): bezogen auf 1 Mol paramagnetisches Kation (≅ 1/5 K₂Cr₅F₁₇)

⊕): bezogen auf (0,2 M(II) + 0,8 Cr (III))

erklärt werden, daß halbbesetzte e_g -Orbitale (Fe^{3+} : $t_{2g}^3 e_g^2$) zu stärkeren Superaustauschwechselwirkungen befähigt sind als leere (Cr^{3+} : $t_{2g}^3 e_g^0$). Die beiden Gruppen - $AFFeF_4$ und $ACrF_4$ - gemeinsamen flachen Minima sind darauf zurückzuführen, daß vor Eintritt der dreidimensionalen Ordnung in einem breiten Temperaturbereich eine magnetische Vorordnung innerhalb der durch Oktaeder-Eckenverknüpfung gebildeten Schichten oder Ketten stattfindet (13, 25, 42).

Bei beiden Verbindungsreihen findet sich eine vom Alkaliion abhängige Abstufung des antiferromagnetischen Verhaltens. Schon in der Folge $K > Cs > Rb$ abnehmender Antiferromagnetismus der Tetrafluoroferrate(III) $AFFeF_4$ zeigt, daß hier - wegen der Vertauschung von Rb und Cs - nicht nur radienbedingte Aufweitungseffekte eine Rolle spielen. Tatsächlich ist für die genannte Abstufung ausser dem Abstand auch der Winkel in den $Fe - F - Fe$ -Brücken maßgebend. Wie die entsprechenden Mittelwerte für die Verbindungen $AFFeF_4$ zeigen und in Übereinstimmung mit anschaulichen Überlappungsvorstellungen für den σ -Superaustausch, sind für größere $Fe - F$ -Abstände und stärker von 180° abweichende Brückenwinkel schwächere Wechselwirkungen zu erwarten: (9, 9a, 63)

Verb.	μ_{eff} (T=150 K)	A_{Fe-F} Brücke	Fe - F - Fe 
$KFeF_4$	2,65 B.M.	1,94 Å	168°
$CsFeF_4$	2,73 B.M.	1,96 Å	166°
$RbFeF_4$	2,85 B.M.	1,96 Å	153°

Die Abstufung bei den Chrom(III)verbindungen $ACrF_4$ entspricht einem in der Ionenfolge $Cs > Rb > K \approx Na$ abnehmenden Antiferromagnetismus. Da nach den Radien gerade die umgekehrte Abstufung zu erwarten wäre, wurde bereits früher angenommen (32), daß hier der Einfluß abnehmender Brückenwinkel vorherrscht und evtl. Abstandseffekte überkompensiert.

Diese Annahme wird durch die inzwischen vorliegenden Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an ACrF_4 -Beispielen (s. I. 10. b, S. 28 ff., II. 4., S. 45 ff., (2o), II. 5. d, S. 82 ff.) aufs beste bestätigt: CsCrF_4 weist in der (001)-Ebene infolge der cis-Eckenverknüpfung von je drei CrF_6 -Oktaedern Cr - F - Cr - Brückenwinkel von $149,3^\circ$ auf. Während dieser Winkel, sehr ungünstig hinsichtlich möglicher Superaustauschwechselwirkungen nach dem σ -Mechanismus ist, sind die Verhältnisse in der Richtung senkrecht dazu fast ideal: Hier sind die Oktaeder fast linear verbrückt (Cr - F - Cr - Winkel: $177,8^\circ$). Im KCrF_4 (2o) liegt dasselbe Verknüpfungsprinzip von zu Dreierketten verbrückten Oktaedern vor. Der Cr - F - Cr -Brückenwinkel beträgt in der Ebene der triangularen Einheiten Cr_3F_9 , ebenso wie im CsCrF_4 , ca. 150° (2o), in Richtung der trans-Verbrückung jedoch nur 140° . Diese in jeder Richtung für σ -Kopplungen ungünstigeren Cr - F - Cr -Anordnungen führen dazu, daß KCrF_4 im Vergleich zu CsCrF_4 schwächeren Antiferromagnetismus zeigt. Ähnliches gilt für NaCrF_4 , das zwar in einer Schichtstruktur kristallisiert, jedoch ebenfalls stark von der Linearität abweichende Cr - F - Cr -Brückenwinkel zeigt ($149,8^\circ$ (cis-) und $148,0^\circ$ (trans-Verknüpfung)). Die Ähnlichkeit der numerischen Werte für die Cr - F - Cr -Winkel im NaCrF_4 und KCrF_4 (2o) und ihre Bedeutung für die Bildung antiferromagnetischer Kopplungen führt dazu, daß die $1/X_m$ - T -Kurven der beiden Verbindungen praktisch zusammenfallen. [Ⓢ])

Die übrigen Verbindungen RbCrF_4 (I), TlCrF_4 und NH_4CrF_4 , die in dieser Reihe abnehmenden antiferromagnetischen Charakter - bezüglich der Curie-Weiss-Temperaturen θ und der Lage der Minima ($T_{X(\max)}$) (s. Tab. 26, S. 157) - zeigen, sind strukturell noch nicht endgültig aufgeklärt worden. Nach Pulveruntersuchungen an NH_4CrF_4 (s. I. 10. b, S. 28 ff.) und Gitterkonstantenvergleich (s. Tab. 1, S. 5) handelt es sich bei diesen Beispielen jedoch um TlAlF_4 -verwandte Strukturen, wobei die tetragonale a-

[Ⓢ]) Die mittleren Cr-F_{verbr.}-Abstände in $\text{NaCrF}_4/\text{KCrF}_4(2o)/\text{CsCrF}_4$ sind praktisch identisch: $1,932/4/4 \text{ \AA}$.

Achse (bei NH_4CrF_4 die verdoppelte a-Achse) dem Abstand $\text{F} - \text{Cr} - \text{F} - \text{Cr} - \text{F}$ zwei über trans-Ecken verknüpfter Oktaeder entspricht. Der Wert für den Abstand Chrom - (trans-verbrückendes) Fluor ist z.B. von NaCrF_4 und CsCrF_4 bekannt und beträgt rund $1,93 \text{ \AA}$; vergleicht man sein Vierfaches mit den a-Gitterkonstanten der genannten Verbindungen,

$4A_{\text{Cr-F(Na-,CsCrF}_4)}$	$7,72 \text{ \AA}$
$a_{\text{RbCrF}_4} \text{ (I)}$	$7,44_6 \text{ \AA}$
a_{TlCrF_4}	$7,41_1 \text{ \AA}$
$2 \cdot a_{\text{NH}_4\text{CrF}_4}$	$7,43_2 \text{ \AA}$

so ist zu vermuten, daß in den betreffenden Strukturen die Oktaeder ebenfalls nicht linear, sondern über gewinkelte $\text{Cr} - \text{F} - \text{Cr}$ -Brücken verknüpft sind. Aus dem Verhältnis der kleineren a-Gitterkonstanten zu der größeren Abstandssumme

$$\left(\sim 0,96 = \arccos\left(\frac{180^\circ - \varphi}{2}\right) \right)$$

lassen sich Brückenwinkel von $\varphi \approx 150^\circ$ abschätzen. Im Sinne dieser Interpretation ist die größte a-Gitterkonstante von $\text{RbCrF}_4 \text{ (I)}$ im Einklang mit dem etwas stärkeren antiferromagnetischen Charakter dieser Verbindung im Vergleich zu TlCrF_4 und NH_4CrF_4 (s. Abb. 31, S. 147).

An einem Pulverpräparat von CsCrF_4 wurden von Massa und Steiner bei Flüssighelium- und Zimmertemperatur Neutronenbeugungsmessungen vorgenommen. Dabei zeigte die Tieftemperaturmessung keine zusätzlichen magnetischen Reflexe, die eine Vergrößerung der magnetischen gegenüber der kristallographischen Zelle, bedingt durch dreidimensionale magnetische Ordnung, erforderten. Dieser Effekt ist aber wohl mit einer unabhängigen Ordnung der Momente in jeder der drei Oktaederketten innerhalb der Dreierstränge zu

erklären, weil zwischen ihnen kooperative Wechselwirkungen sowohl durch die Dreiecksgeometrie des Spins als auch durch die starke Brückenwinkelung behindert werden (Diffraktogramme s. Abb. 34).

Das relativ scharfe Minimum der $1/X_m - T$ -Kurve von $K_2Cr_5F_{17}$ (s. Abb. 30, S. 144) und sein gegenüber $KCrF_4$ stärker antiferromagnetischer Charakter könnten damit zusammenhängen, daß infolge des von 4:1 auf 3,4:1 erniedrigten Fluor:Chrom-Verhältnisses eine teilweise dreidimensionale Oktaederverknüpfung ermöglicht und damit eine dreidimensionale magnetische Ordnung im Gitter bereits bei höheren Temperaturen begünstigt wäre. Über die Struktur der Verbindung ist jedoch nichts Näheres bekannt; es kann lediglich ein Zusammenhang mit hexagonalen Fluorbronzestrukturen (8) vermutet werden, auf den bereits hingewiesen worden ist (32).

III. 4. Zusammenfassung

Alle untersuchten Chrom(III)fluoride $ACrF_4$ ($A = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$) und $K_2Cr_5F_{17}$ zeigen antiferromagnetischen Charakter. Der Eintritt einer magnetischen Ordnung über das gesamte Gitter macht sich erst bei Temperaturen unterhalb Flüssigstickstofftemperatur bemerkbar, wobei eine Vorordnung über einen großen Temperaturbereich zu registrieren ist. Die relativ geringe Stärke des antiferromagnetischen Effekts entspricht dabei der Erwartung, da paramagnetische Kationen mit leeren e_g -Orbitalen erfahrungsgemäß schwächere Superaustauschwechselwirkungen ermöglichen als solche mit halbbesetzten e_g -Orbitalen (12). Die beobachtete Abstufung des antiferromagnetischen Verhaltens kann entsprechend den strukturellen Befunden durch mehr oder weniger stark gewinkelte Oktaederanordnungen erklärt werden. Weitergehende Aussagen, insbesondere bezüglich der magnetischen Strukturen der Tetrafluorochromate(III) sind derzeit nicht möglich, da bislang keine für Neutronenbeugungsuntersuchungen brauchbaren Einkristalle erhalten werden konnten.

$$\lambda = 2,485 \text{ \AA}$$

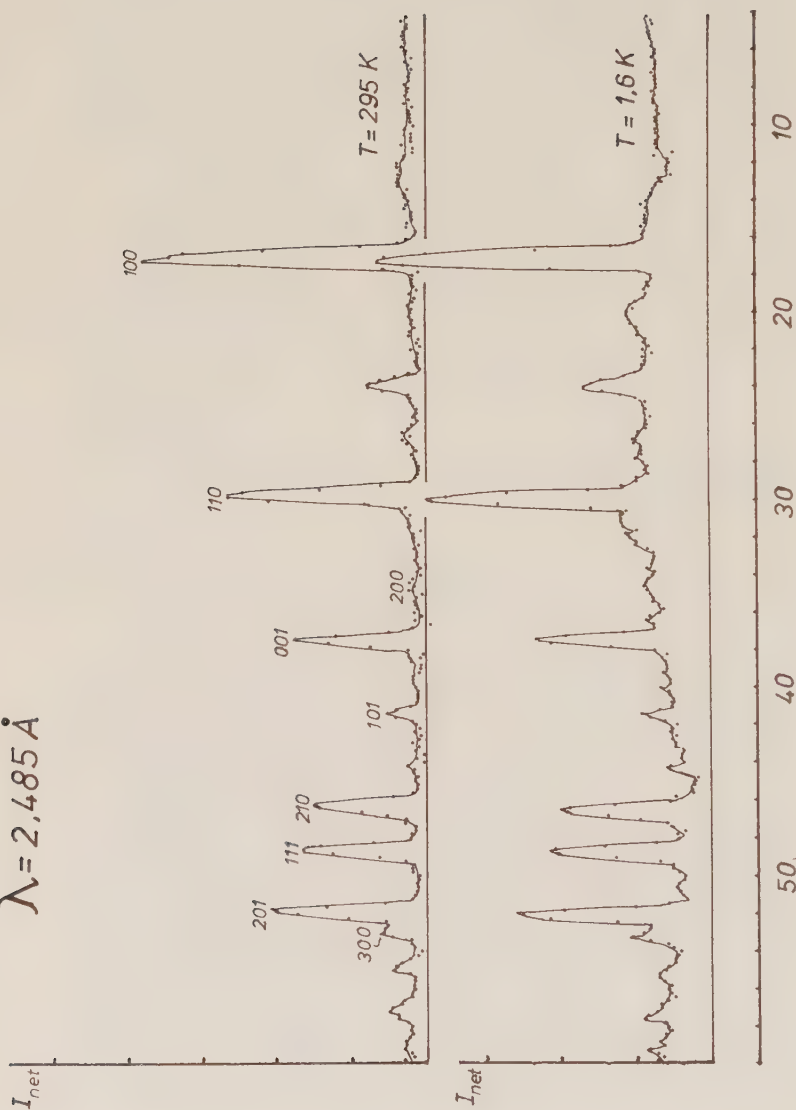


Abb. 34: Neutronenpulverdiffraktogramm von CsCrF_4 bei 1,6 K und 295 K

Experimenteller Teil

I. Darstellung, Analyse und Dichtebestimmung von Pulverpräparaten

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen CrF_3 , CoF_2 , NiF_2 , NaF , KHF_2 , RbHF_2 , CsF , CsHF_2 , CsBF_4 , TlF und NH_4F ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden (32). Dasselbe gilt für die ternären Fluoride ACrF_4 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) und $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ sowie für die quaternären Verbindungen $\text{Cs}_4\text{M(II)Cr}_4\text{F}_{18}$ ($\text{M(II)} = \text{Co}, \text{Ni}$ (und auch Mn, Fe)) (32, s. auch im allgemeinen Teil, I.). Deshalb soll an dieser Stelle eine tabellarische Zusammenstellung über Herkunft bzw. Darstellungsweise der betreffenden Verbindungen genügen (Tab. 27):

Tabelle 27:

Übersicht der verwendeten Ausgangsmaterialien und Darstellungsweisen der Präparate

Substanz	Herkunft, Weiterbehandlung, Darstellung
CrF_3	Reaktion von wasserfreiem Chrom(III)chlorid (CrCl_3 subl., Firma Riedel de Haën) mit gasförmigem Fluorwasserstoff (Fa. Kali-Chemie Bad Wimpfen) bei 700° .
CoF_2 , NiF_2	Wie CrF_3 , aus wasserfreien Dichloriden (Fa. Merck, p.a.), bei 600° .
NaF	käufliches p.a.-Präparat (Fa. Merck)
KHF_2	Umkristallisieren von käuflichem Präparat (KHF_2 , rein, Fa. Riedel de Haën).
CsF	käufliches Präparat (Riedel de Haën, rein).
NH_4F	käufliches p.a.-Präparat (Merck).
RbHF_2 , CsHF_2 und TlF	Umsetzung des Karbonats A_2CO_3 (Fa. Schuchardt, reinst) mit 40 %-iger wäßriger HF (Riedel de Haën).

Tabelle 27, Fortsetzung

Substanz	Herkunft, Weiterbehandlung, Darstellung
CsBF_4	Umsetzung des Karbonats Cs_2CO_3 (Fa. Schuchardt, reinst) mit 40 %-iger wäßriger Tetrafluoroborsäure HBF_4 (Riedel de Haën).
NaCrF_4	$\text{NaF} + \text{CrF}_3$; 4 Stunden bei 150° im HV entwässern, mit $100^\circ/\text{h}$ auf 850° heizen, Ar, 18 Stunden tempern, abschrecken.
KCrF_4	$\text{KHF}_2 + \text{CrF}_3$; 4 Stunden bei 150° im HV entwässern, mit $20^\circ/\text{h}$ auf 500° , unter Argon mit $50^\circ/\text{h}$ auf 700° erhitzen, 4 Stunden tempern, mit $50^\circ/\text{h}$ auf 150° abkühlen.
RbCrF_4 (I)	$\text{RbHF}_2 + \text{CrF}_3$; wie KCrF_4 .
RbCrF_4 (II)	RbCrF_4 (I); nach HV-Trocknen auf 1030° , langsam auf 930° abkühlen, abschrecken (mit Spuren von RbCrF_4 (I)).
CsCrF_4	$\text{CsBF}_4 + \text{CrF}_3$; mit $20^\circ/\text{h}$ auf 600° heizen, im HV 10 Stunden tempern, mit $50^\circ/\text{h}$ abkühlen. Oder: $\text{CsF} + \text{CrF}_3$; in Pt-Ampulle auf 1000° bringen, langsam nicht unter 850° abkühlen, nach 1/2 Tag abschrecken. $\text{CsHF}_2 + \text{CrF}_3$ neigt zum Herauskriechen aus dem offenen Reaktionsgefäß.
TlCrF_4	$\text{TlF} + \text{CrF}_3$; in Pt-Ampulle stufenweise auf 400° heizen, 14 Tage tempern und abschrecken.
NH_4CrF_4	$\text{NH}_4\text{F} + \text{CrF}_3$; in Goldampulle einsetzen und nach Hydrothermalverfahren, jedoch ohne Wasser in der Ampulle einige Tage bei 350° tempern. Auch für TlCrF_4 geeignet.
$\text{Cs}_4\text{CoCr}_4\text{F}_{18}$ u. $\text{Cs}_4\text{NiCr}_4\text{F}_{18}$	Ampullentechnik, $\text{CsF}/\text{MF}_2/\text{CrF}_3$ -Mischung; Nach Vortrocknen auf 900° erhitzen, 20 Stunden tempern, abschrecken (Anteile von CsCrF_4 und CsM(II)CrF_6).

Die quantitativen Analysen erfolgten meist durch Titrationsverfahren nach Aufschluß der Substanz. Die Einwäagen wurden stets so gewählt, daß der erwartete Verbrauch an Titrationslösung etwa 10 ml betrug.

Fluor

Außer bei den Thalliumverbindungen und NH_4CrF_4 konnte Fluor nach Aufschluß der Substanz durch das Pyrohydrolyseverfahren nach W a r f (67) acidimetrisch als wäßrige HF mit n/10-NaOH und Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden. Als Gefäßmaterial dienten ein Platinschiffchen für die Substanzprobe, ein am Ablaufende gekühltes Platinrohr und ein wassergekühlter Teflonschlauch.

Bei NH_4CrF_4 , TlF und TlCrF_4 wurde die Fluorbestimmung - nach Aufschluß von NH_4CrF_4 bzw. TlCrF_4 in einer $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelze - entsprechend der Methode von S e e l (52) vorgenommen. Darüberhinaus wurde der Fluorgehalt der sauren Fluoride KHF_2 , RbHF_2 und CsHF_2 auch durch Titration der in wässriger Lösung freigesetzten HF mit n/10-NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt.

Im Falle der p.a.-Präparate NaF und NH_4F wurde auf die Fluorbestimmung verzichtet.

Thallium

Thallium wurde in TlF durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) in der zentralen routine-analytischen Abteilung der Marburger Universität bestimmt.

Bei TlCrF_4 wurde nach Auflösen in heißer H_2SO_4 , die von anfänglich n/10 stetig konzentriert wurde, Tl(I) mit NaBrO_3 -Lösung zu Tl(III) oxidiert und der Endpunkt mit einer Platin/Kalomel-Elektrode bestimmt.

Chrom

Chrom wurde nach Aufschluß der Substanz und Oxidation zu Chrom(VI) bestimmt: Der Schmelzkuchen der in einem

Überschuß von $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ geschmolzenen Chromverbindung wurde in Wasser gelöst, das deutlich die gelbe Farbe von Chromat annahm, mit HCl angesäuert und nach Verkochen des H_2O_2 mit ca. 2 g Kaliumjodid KJ versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde schließlich mit n/10 Natriumthiosulfatlösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -"FIXANAL") titriert.

Ammonium

Der Ammoniumgehalt von NH_4CrF_4 wurde - getrennt als Stickstoff- und Wasserstoffgehalt - mit einer automatisch arbeitenden Apparatur zu Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (CHN) in der zentralen routine-analytischen Abteilung der Marburger Universität ermittelt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Dichtebestimmungen

Zur Dichtebestimmung wurde die Substanz in einem Flüssigkeitspyknometer aus Glas mindestens 12 h evakuiert, um die zwischen den Körnchen des gut zerriebenen Pulvers befindliche Luft zu entfernen. Als Sperrflüssigkeit diente n-Oktan der Firma Merck (p.a.), dessen genaue Dichte bei einer Temperatur von 22° durch Eichung ermittelt worden war. Das Pyknometer wurde im thermostatisierten Wasserbad bis zur Temperaturkonstanz bei 22° stehenlassen. Dann wurden mehrere Wägungen bei verschiedenen Flüssigkeitsniveaus, die sich durch Verdampfen des n-Oktans einstellten und an einer geeichten Kapillare abgelesen werden konnten, vorgenommen. Die Dichte der Substanz wurde als arithmetisches Mittel der bei den einzelnen Wägungen ermittelten Dichten errechnet.

Eine Gegenüberstellung nach Röntgendaten berechneter und pyknometrisch gemessener Dichtewerte $\rho_{\text{rö}}$ und ρ_{pyk} bringt Tabelle 28.

Tabelle 28:

Ergebnisse der quantitativen Analysen und Dichtebestimmungen

Verbindung	% Cr gef./ber.	% F gef./ber.	Ion	% gef./ber.	$\rho_{\text{pyk}} / \rho_{\text{rö}}$ (g/cm ³)
NaCrF ₄	34,4 / 34,44 34,5	50,3 / 50,33 50,3			3,31 / 3,32 ₅ (Pulver)
KCrF ₄	31,1 / 31,13 31,3	45,5 / 45,48 45,9			
RbCrF ₄ (I)	24,3 / 24,36 24,4	35,3 / 35,60 35,6			3,96 / 3,966
RbCrF ₄ (II)					3,62 / 3,699
CsCrF ₄	20,0 / 19,94	29,1 / 29,13			4,18 / 4,177
TlCrF ₄	15,9 / 15,64 15,7	23,2 / 22,87 22,7	Tl	62,1 / 61,49	
NH ₄ CrF ₄	35,2 / 35,60	52,4 / 52,05	N	9,3 / 9,59	2,70 / 2,699
			H	2,7 / 2,76	
CrF ₃	47,0 / 47,71 47,4 47,6 47,8	52,2 / 52,29 52,3 52,3 52,3			
TlF		8,5 / 8,51	Tl	91,6 / 91,49	
KHF ₂ (freie HF; Warf)		48,6; 48,9 / 48,65			
RbHF ₂	"	30,5; 30,5 / 30,53			
CsHF ₂	"	21,9; 21,9 / 22,10			

II. Anfertigung und Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen

Alle Röntgenpulveraufnahmen wurden auf Zählrohrgoniometern der Firma Philips mit angeschlossenem Schreiber unter Verwendung von Cu-K_α -Strahlung ($\lambda_{\text{Cu-K}_\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) durchgeführt. Zählrohrgeschwindigkeit und Papiervorschub waren so gekoppelt, daß 1 cm auf dem Papier 1° in 2θ entsprach. Vor und nach jeder Aufnahme wurde die Winkelstellung des Diffraktometers mit einem Siliziumpräparat überprüft:

$$2\theta_{311, \text{Cu-K}_\alpha} = 56,122^\circ.$$

Die beobachtete Abweichung der Cu-K_α -Linie von diesem Wert lag meist um $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$ und wurde als konstantes Korrekturglied zu allen 2θ -Werten der an der Probe gemessenen Reflexe addiert.

Als Beugungswinkel 2θ einer Interferenz wurde jeweils die Mitte zwischen beiden Flanken des Reflexes in halber Höhe des registrierten Maximalausschlags ermittelt. Die Indizierung der Diffraktogramme erfolgte meist in Anlehnung an frühere Arbeiten bzw. Literaturangaben, insbesondere von de K o z a k (37). Eine erste genauere Bestimmung der resultierenden Gitterkonstanten erfolgte unter Gegenüberstellung beobachteter und gemessener $\sin^2\theta$ -Werte. Anschließend wurden die Gitterkonstanten mit einem Rechenprogramm "PARAM" verfeinert, wobei Abweichungen berechneter und gemessener Winkelwerte 2θ nach einem LEAST-SQUARES-Verfahren minimalisiert wurden. In den folgenden Tabellen (29 bis 35) sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen ACrF_4 ($A = \text{Na, K, Rb (I)-Form, Cs, Tl}$), $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ ^(*) angegeben. Die Abweichungen in den Gitterkonstanten entsprechen den dreifachen Werten der mittels "PARAM" errechneten $\sigma =$ "estimated standard deviations". Die Röntgenpulveraufnahme von NH_4CrF_4 ist bereits im 1. Teil wiedergegeben. ^(*): nähere Erläuterungen s. Tab. 3 .

Tabelle 29:

Zählrohraufnahme von NaCrF_4 - Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
 Monoklin, $a = 7,850 (5) \text{ \AA}$, $b = 5,314 (4) \text{ \AA}$, $c = 7,387 (5) \text{ \AA}$
 $\beta = 101,80 (7)^\circ$, $c/a = 0,941$, $V = 301,64 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$
 $\rho_{\text{rö}} = 3,325 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{pyk}} = 3,31 \text{ g/cm}^3$, RG: $P2_1/c$

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^\circ)$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
71	20,32	0,0311	0,0311	4,3702	110
81	23,16	403	403	3,8403	200
21	24,56	456	455	6245	002
17	25,00	469	468	5617	10 $\bar{2}$
100	28,66	613	613	1146	210
21	29,90	666	665	2,9882	012
11	30,22	680	678/82	9573	11 $\bar{2}$ /20 $\bar{2}$
4	33,73	842	842	6572	020
5	33,98	854	853	6382	112
4	34,80	894	893	5779	21 $\bar{2}$
4	35,75	942	942	5115	120
21	38,74	1100	1098/9	3243	30 $\bar{2}$ /121
14	40,59	1203	1203	2225	11 $\bar{3}$
6	41,32	1245	1244	1849	220
4	45,35	1486	1485	1,9997	122
17	47,32	1611	1610	9209	400
24	{ 49,40	1746	1744/6/8	8448	10 $\bar{4}$ /31 $\bar{3}$ /320
	{ 49,65	1763	1760	8361	41 $\bar{1}$
24	{ 50,50	1820	1819	8072	004
	{ 50,56	1824	1821	8039	410
	{ 50,70	1833	1833/4	8005	312/12 $\bar{3}$
16	51,22	1868	1865/71	7835	023/20 $\bar{4}$
9	52,30	1942	1940	7492	32 $\bar{2}$
12	57,29	2298	2297	6081	230
8	57,41	2306	2305	6050	114
6	61,62	2623	2625	5051	412
6	62,93	2725	2729	4769	40 $\bar{4}$

Tabelle 29, Fortsetzung

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^{\circ})$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
8	63,16	0,2742	0,2741	1,4720	421
6	70,90	3364	3367	3291	040
6	71,39	3404	3408	3212	502
8	74,01	3623	3623	2808	600

Tabelle 30:

Zählrohraufnahme von KCrF_4 - Cu-K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
 Hexagonal, $a = 18,253 (18) \text{ \AA}$, $c = 7,431 (8) \text{ \AA}$, $c/a = 0,407$
 $V = 2144,1 \text{ \AA}^3$, $Z = 24$, $\rho_{\text{rö}} = 3,106 \text{ g/cm}^3$,
 $\rho_{\text{pyk}} = 3,11 \text{ g/cm}^3 (37)$

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^{\circ})$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
100	19,50	0,0287	0,0285	4,5521	220
30	20,25	309	309	3851	310
13	22,62	385	381	3,9308	400
51	23,93	430	430	7185	002
37	24,60	454	452/4	6187	320/102
39	25,40	483	488	5065	401
37	25,82	500	500/2	4504	410/112
100	26,50	525	526	3634	202
29	28,30	598	595/7	1534	500/212
97	29,90	666	666	2,9882	420
100	31,05	717	716	8801	222
30	31,52	738	740	8382	312
13	33,15	814	811	7023	402

Tabelle 3o, Fortsetzung

$\frac{100I}{I_o}$	$2\theta_o (^{\circ})$	$\sin^2\theta_o$	$\sin^2\theta_c$	$d_o (\text{\AA})$	hkl
12	34,56	o,0882	o,088o/2	2,5932	43o/322
12	35,6o	934	93o	5218	412
13	36,27	969	969	4767	oo3
18	39,3o	1131	113o	2924	611
18	39,45	114o	1135	2941	213
21	39,6o	1147	1142	2758	44o
18	39,9o	1164	1165/5/8	2594	53o/7oo/512
14	41,02	1228	1237	2oo2	62o
22	43,1o	1349	1349	o987	4o3
16	45,oo	1464	1463/8	o144	711/413
25	45,9o	152o	1522	1,977o	8oo
18	46,6o	1565	1563	9489	5o3
34	46,77	1575	1572	9422	442
57	49,oo	172o	1722	8589	oo4
4o	5o,45	1817	1817	8o89	2o4
16	51,55	1892	1888/91	7728	214/551
2o	52,4o	1949	1953	746o	8o2
18	53,07	1997	1998	7256	82o
21	53,27	2o1o	2oo7	7196	224
38	58,5o	2388	2388	5777	424
12	61,oo	2576	2578	5189	6o4

Anmerkung:

Nach neueren Einkristalluntersuchungen (2o) wurden für $KCrF_4$ folgende Gitterkonstanten ermittelt:

Orthorhombisch, $a = 15,76 (1) \text{\AA}$ ($\hat{=} a_{\text{hex.}} \cdot \sqrt{3}/2$)

$b = 7,43 (1) \text{\AA}$ ($\hat{=} c_{\text{hex.}}$)

$c = 18,38 (1) \text{\AA}$ ($\hat{=} a_{\text{hex.}}$)

$V = 2152 \text{\AA}^3$ ($V_{\text{hex.}} = 2144 \text{\AA}^3$)

RG: Pnma, Z = 24, $\rho_{\text{rö}} = 3,09 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 31:

Zählrohraufnahme von RbCrF₄ (I) - Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
 Tetragonal, $a = 7,446 (5) \text{ \AA}$, $c = 6,447 (6) \text{ \AA}$, $c/a = 0,866$
 $V = 357,4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rö}} = 3,966 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_{\text{pyk}} = 3,96 \text{ g/cm}^3$

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^\circ)$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
100	27,65	0,0571	0,0572/2	3,2261	002/201
28	34,00	856	857	2,6367	220
5	36,90	1002	1001	4358	202
1	38,92	1100	1108	3140	212
5	44,42	1429	1429	0394	222
23	48,97	1718	1715/6	1,8600	400/203
19	57,10	2284	2287/7/8	6130	421/402/004
2	68,26	3148	3145	3757	224
6	71,72	3432	3430/1	3159	440/423
3	78,50	4003	4002/3	2184	442/404

Tabelle 32:

Zählrohraufnahme von CsCrF₄ - Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
 Hexagonal, $a = 9,650 (3) \text{ \AA}$, $c = 3,857 (2) \text{ \AA}$, $c/a = 0,40$
 $V = 311,05 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rö}} = 4,177 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_{\text{pyk}} = 4,18 \text{ g/cm}^3$, RG: P6₂m

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^\circ)$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
75	18,38	0,0255	0,0255	4,8268	110
45	21,26	340	340	1790	200
5	23,06	400	399	3,8567	001

Tabelle 32, Fortsetzung

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^{\circ})$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
45	25,42	0,0484	0,0485	3,5038	101
95	28,26	596	596	1578	210
100	29,60	653	655	0178	111
91	31,58	740	740	2,8330	201
25	36,78	995	995	4435	211
6	37,26	1021	1021	4131	220
52	38,86	1107	1106	3174	310
5	39,92	1165	1165	2583	301
8	43,32	1362	1361	0886	400
9	44,30	1422	1421	0446	221
35	45,68	1507	1506	1,9960	311
22	47,12	1598	1598	9286	002
4	50,02	1787	1787	8234	410
8	50,98	1852	1853	7913	112
6	52,26	1940	1938	7504	202
12	53,38	2017	2016	7163	321
28	55,80	2190	2186	6474	411
14	57,28	2297	2297	6084	330
1	60,28	2521	2526	5353	501
3	61,78	2636	2638	5016	510
17	62,70	2707	2704	4817	312
7	63,68	2783	2782	4613	421
3	65,90	2958	2959	4173	402
8	66,86	3035	3037	4028	511
2	70,36	3319	3319	3380	520
12	75,24	3726	3725	2629	502
5	76,68	3848	3851	2427	113

Tabelle 33:

Zählrohraufnahme von TlCrF_4 - Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
 Tetragonal, $a = 7,411 (5) \text{ \AA}$, $c = 12,905 (11) \text{ \AA}$, $c/a = 1,741$
 $V = 708,8 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{rö}} = 6,229 \text{ g/cm}^3$,
 $\rho_{\text{pyk}} = 6,21 \text{ g/cm}^3 (37)$

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^\circ)$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
17	24,01	0,0432	0,0433	3,7063	200
100	{ 27,66	572	571	2249	004
	{ 27,72	574	576	2181	202
21	34,12	861	862	2,6277	213
17	34,30	869	866	6143	220
26	36,92	1003	1000/4	4346	105/204
21	37,12	1013	1008	4219	222
1	38,88	1108	1109	3162	115
1	38,96	1112	1112	3117	214
1	39,05	1117	1117	3066	302
1	39,10	1120	1118	3037	311
1	42,05	1287	1285	1487	006
14	44,62	1441	1442	0307	321
16	48,92	1714	1717	1,8618	206
18	49,14	1729	1731	8540	400
3	51,32	1875	1874/5	7802	402/411
3	55,30	2154	2150	6612	226
1	55,66	2180	2181	6513	207
7	56,90	2269	2269	6182	333
10	57,15	2289	2284	6117	008
12	57,34	2302	2302	6068	404
15	57,44	2309	2307	6043	422
2	62,80	2715	2717	4796	208
4	68,22	3145	3150	3747	228
4	72,04	3458	3462	3109	440

Tabelle 34:

Zählrohraufnahme von $K_2Cr_5F_{17}$ - Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
 Orthorhombisch, $a = 12,621 (7) \text{ \AA}$, $b = 7,287 (3) \text{ \AA}$, $c = 7,384 (3) \text{ \AA}$, $z = 2$, $v = 679,1 \text{ \AA}^3$, $\rho_{r\ddot{o}} = 3,233 \text{ g/cm}^3$,
 $\rho_{pyk} = 3,26 \text{ g/cm}^3 (37)$

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^\circ)$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
17	24,10	0,0436	0,0436	3,6927	002
23	24,42	447	448/8	6450	020/310
2	25,14	474	473	5422	102
100	{ 28,00	585	585/5	1866	112/202
	{ 28,28	597	597/7	1556	220/400
8	34,58	883	884/4	2,5938	022/312
2	35,30	919	921	5425	122
3	37,52	1034	1033/3	3970	222/402
2	37,74	1046	1045/5	3836	130/420
1	39,04	1116	1116	3071	031
4	39,28	1130	1130	2937	113/203
8	42,98	1342	1343/3	1043	330/600
3	45,28	1482	1481/1	0027	132/422
1	45,40	1489	1489	1,9976	521
6	49,36	1743	1744	8462	004
28	49,90	1779	1779/9	8275	332/602
16	50,08	1791	1791/1	8214	040/620
2	50,44	1816	1816	8092	522
1	51,54	1890	1893/3	7732	114/204
2	51,66	1898	1900/0	7693	041/621
5	52,26	1940	1940/0	7504	240/530
2	55,88	2195	2192/2	6453	024/314
6	56,30	2226	2227/7	6340	042/622
9	57,88	2342	2341/1	5931	224/404
14	58,50	2388	2388	5777	800
6	64,28	2830	2832	4491	541

Tabelle 35:

$\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ - Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung und Röntgenpulverdiffraktogramm.

Die Gitterkonstanten von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ wurden unter Verwendung von 21 auf dem Vierkreisgoniometer CAD-4 mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda_{\text{Mo-K}_\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$) an einem Einkristall bestimmten Beugungswinkeln 2θ starker Reflexe mit dem "PARAM"-Programm verfeinert und dienten zur Indizierung einer Pulveraufnahme eines nicht ganz reinen Präparats. Ergebnis:

Hexagonal, $a = 7,210 (1) \text{ \AA}$, $c = 10,682 (2) \text{ \AA}$, $c/a = 1,482$
 $V = 480,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{rö}} = 3,980 \text{ g/cm}^3$,
 $\rho_{\text{exp}} = 3,84 \dots 4,00 \text{ g/cm}^3$, RG: $\text{P}\bar{3}\text{m}1$

Reflexe:

h	k	l	$2\theta_{\text{o}} (^\circ)$	$\sin^2\theta_{\text{o}}$	$\sin^2\theta_{\text{c}}$
3	$\bar{4}$	4	28,2286	0,05946	0,05958
0	0	9	34,7808	8933	8932
5	0	5	38,3884	10809	10822
$\bar{5}$	5	6	40,6056	12065	12035
3	4	3	42,1502	12931	12930
6	$\bar{6}$	4	42,8802	13361	13379
$\bar{6}$	6	4	42,9112	13379	"
3	4	4	43,4372	13694	13701
3	4	$\bar{4}$	43,4414	13696	"
$\bar{8}$	4	8	56,6842	22537	22543
9	0	0	61,4940	26137	26133
$\bar{9}$	0	0	61,4994	26142	"
0	9	0	61,5062	26147	"
0	$\bar{9}$	0	61,5184	26156	"
$\bar{8}$	0	$\bar{8}$	63,5300	27714	27705
8	0	8	63,5500	27729	"
$\bar{10}$	0	0	69,1928	32239	32263
0	10	0	69,2204	32261	"
10	0	0	69,2232	32264	"
0	$\bar{10}$	0	69,2148	32257	"
6	6	4	74,4592	36604	36608

Tabelle 35, Fortsetzung

Zählrohraufnahme von $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ - Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

$\frac{100I}{I_0}$	$2\theta_0 (^{\circ})$	$\sin^2\theta_0$	$\sin^2\theta_c$	$d_0 (\text{\AA})$	hkl
20	8,28	0,0052	0,0052	10,68	001
28	{ 16,46	205	205	5,385	101
	{ 16,60	208	208	340	002
38	21,90	361	361	4,0584	102
30	24,72	458	457	3,6014	110
100	25,02	469	469	5589	003
10	26,10	510	509	4141	111
17	28,60	610	610	1211	200
52	28,88	622	621	0914	103
58	{ 29,86	664	662	2,9922	201
	{ 29,94	667	666	9844	112
10	33,24	818	818	6952	202
8	33,48	830	833	6765	004
22	36,60	986	986	4552	104
3	38,12	1066	1067	3607	210
10	38,38	1080	1078	3453	203
2	39,08	1119	1119	3049	211
5	41,84	1275	1275	1590	212
6	42,04	1287	1291	1492	114
56	42,30	1302	1302	1366	005
3	43,48	1372	1372	0813	300
2	44,32	1423	1424	0438	301
15	44,64	1442	1443	0299	204
13	44,80	1452	1454	0230	105
3	46,18	1538	1536	1,9657	213
3	46,88	1582	1580	9380	302
6	50,70	1833	1829	8006	220
5	50,84	1843	1841	7959	303
12	51,74	1904	1900	7668	214
7	51,88	1913	1912	7623	205
18	53,50	2026	2027	7127	106

A n h a n g

I. Definition der Standardabweichung σ der beobachteten Strukturfaktoren F_O bei Einkristallmessungen

Aus der gemessenen Gesamtintensität I_O eines Reflexes wird die Nettointensität I_N berechnet:

$$I = (I_O - 2 \cdot (U_1 + U_2)) \cdot FIL$$

$$I_N = I/k$$

- mit I_O = integrale scan-Intensität
 U_1, U_2 = mit $1/4$ der I_O -Meßzeit ermittelte Untergrundintensitäten zu beiden Seiten des Reflexes
 FIL = Faktor des Schwächungsfilters (falls eingeschoben)
 k = Zahl der Programmunterbrechungen pro Messung (umgekehrt proportional der scan-speed)

Aus den Nettointensitäten I_N wird anschließend, unter Anbringung der Lorentz-, Polarisations- und Monochromator-korrektur LP_M (α = Beugungswinkel am Monochromator) und ggf. einer Absorptionskorrektur ABS (62), der relative Strukturfaktor F_O gebildet:

$$F_O = \sqrt{I_N \cdot ABS / LP_M}$$

$$\text{mit } L = \frac{1}{\sin 2\theta}; \quad P_M = \frac{M + \cos^2 2\theta}{M + 1}; \quad M = \frac{\cos^2 2\alpha + 2 \cdot \cos 2\alpha}{3}$$

Zusätzlich erfolgt eine Abschätzung der Standardabweichung σ :

$$\sigma = \frac{S}{2 \cdot \sqrt{LP_M k I}} \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \sqrt{\frac{S}{LP_M k}}, \quad \text{wenn } S \geq 3 \cdot I$$

$$\text{mit } S = \sqrt{I_O + 2 \cdot (U_1 + U_2) + (SIG \cdot I)^2}; \quad \text{dabei ist}$$

SIG = Konstante zur Berücksichtigung der Geräteinstabilität (z. Zt. ca. 0,008).

II. Gegenüberstellung beobachteter und berechneter Strukturfaktoren F_O und $|F_C|$

In den Tabellen 33 - 36 sind die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren F_O und $|F_C|$, jeweils normiert auf die Zahl der Elektronen in der Elementarzelle, als Summe der Atomformfaktoren der Teilchen an der Stelle

$$\sin \theta / \lambda = 0; \text{ Atomformfaktor: } f_{i(0)}$$

$$F_{000} = Z \cdot \sum f_{i(0)},$$

einander gegenübergestellt.

Die R-Werte R (=konventioneller R-Wert) und R_w (=gewichteter R-Wert) werden nach

$$R = \frac{\sum (|F_O| - |F_C|)}{\sum |F_O|} \quad \text{bzw.}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w (|F_O| - |F_C|)^2}{\sum w F_O^2}}$$

berechnet. In allen Fällen,

NaCrF_4 , 931 Reflexe, 232 LESS-THANS, 699 Reflexe zum R-Wert (Tab. 36),

CsCrF_4 , 220 Reflexe zum R-Wert (keine LESS-THANS (Tab. 37),

RbCrF_4 (II), vorläufiger Stand, 96 Reflexe, (Tab. 38) und

$\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$, 503 Reflexe, davon 5 LESS-THANS, 498 Reflexe zum R-Wert (Tab. 39),

wurden alle Reflexe mit einheitlichem Gewicht $w = 1$ behandelt.

Tabelle 36: F_o - und F_d -Werte von $NaCrF_4$

H	K	F ₀	F _c	H	K	F ₀	F _c	H	K	F ₀	F _c	H	K	F ₀	F _c				
L = -7				L = -7				L = -7				L = -6							
-9	-2	L	3.40	4.30	-5	4	10.94	10.35	-1	8	11.32	10.27	-7	-1	9.62	9.85			
-8	-2		6.23	5.77	-4	4	L	0.00	1.83	0	8	L	0.00	1.08	-6	-1	17.36	16.87	
-7	-2	L	3.02	3.26	-3	4	10.94	10.17	1	8	L	2.26	2.39	-5	-1	22.45	22.23		
-6	-2	L	2.45	0.95	-2	4	5.66	5.40	2	8		4.53	4.78	-4	-1	L	0.75	1.18	
-5	-2	L	3.77	3.18	-1	4	13.21	11.14	3	8		7.17	6.26	-3	-1	40.38	39.25		
-4	-2	L	2.26	0.47	0	4	10.00	9.90	4	8		6.79	6.07	-9	0	L	1.89	2.07	
-3	-2		7.92	7.84	1	4	L	2.26	3.00					-8	0		6.04	5.14	
-2	-2		9.43	9.62	2	4	L	2.08	1.74					-7	0		9.62	9.20	
-1	-2	L	3.59	2.75	3	4	L	2.45	1.47	L = -6				-6	0	16.79	16.87		
0	-2		8.49	8.99	4	4	21.13	19.72	-3	-8	L	1.70	3.52	-5	0	32.83	33.01		
1	-2		9.81	10.94	5	4	L	3.40	2.17	-2	-8		15.66	16.29	-4	0	37.17	36.81	
2	-2		5.28	4.07	6	4		6.60	4.80	-1	-8		16.60	17.44	-3	0	L	0.00	0.37
3	-2	L	2.26	0.85	7	4		5.47	4.92	-5	-7		12.26	12.59	6	0		9.06	8.70
4	-2		5.28	5.66	8	4		8.30	6.97	-4	-7		4.53	4.03	7	0	L	3.02	0.84
-9	-1	L	1.70	2.51	9	4		9.43	8.88	-3	-7		26.23	26.96	8	0		12.83	12.70
-8	-1	L	2.26	0.44	-7	5	L	0.00	1.56	-2	-7		17.55	18.35	9	0		5.66	6.32
-7	-1	L	1.89	0.75	-6	5	L	2.83	2.17	-1	-7		7.74	7.97	6	1		37.55	36.98
-6	-1	L	3.02	0.15	-5	5		6.79	6.58	-7	-6		21.13	22.27	7	1		17.36	17.24
-5	-1	L	3.02	0.52	-4	5		4.91	4.19	-6	-6		5.85	5.94	8	1		19.25	19.99
-4	-1		16.42	16.61	-3	5		5.09	3.87	-5	-6		21.51	21.50	9	1		18.49	17.72
-3	-1		6.42	5.81	-2	5	L	3.40	1.29	-4	-6		22.45	22.81	5	2		27.36	26.50
-2	-1		4.53	1.65	-1	5		9.43	8.34	-3	-6		9.25	9.56	6	2		5.09	6.20
-1	-1		19.62	19.16	0	5		9.62	9.14	-2	-6		13.96	14.26	7	2		26.79	26.35
0	-1		6.79	5.96	1	5		12.45	10.80	-1	-6		34.15	33.60	8	2		34.72	35.38
1	-1		9.43	3.76	2	5		12.08	11.22	-8	-5		17.17	18.35	9	2	L	1.13	0.15
2	-1		33.21	34.33	3	5	L	2.26	1.82	-7	-5		7.74	7.77	0	3		17.93	17.19
3	-1	L	3.40	3.84	4	5	L	2.26	1.26	-6	-5		22.08	22.95	1	3		33.21	32.24
4	-1		5.66	1.17	5	5		10.19	8.37	-5	-5		23.40	24.12	2	3		22.27	22.35
5	-1		10.19	10.00	6	5		10.94	10.23	-4	-5	L	3.40	3.75	3	3		58.30	58.26
6	-1		12.08	12.55	7	5	L	3.40	2.83	-3	-5		29.25	29.19	4	3		16.79	15.97
7	-1		5.09	1.85	8	5		6.04	5.91	-2	-5		15.66	15.14	5	3		6.79	6.39
8	-1		5.85	7.02	9	5	L	2.08	0.79	-1	-5		11.70	11.80	6	3		31.51	31.14
9	-1		4.91	4.38	-6	6		8.11	8.27	-9	-4		3.96	3.62	7	3		23.21	23.43
5	2	L	2.83	1.44	-5	6	L	2.64	1.21	-8	-4		12.26	12.76	8	3		17.93	18.61
6	2		12.26	12.96	-4	6		5.09	4.66	-7	-4		19.62	20.12	9	3		22.45	22.72
7	2		8.68	9.46	-3	6		4.15	3.09	-6	-4		15.85	15.49	0	4		7.36	7.37
8	2	L	3.02	3.11	-2	6	L	2.64	1.90	-5	-4		25.10	26.04	1	4		30.57	30.93
9	2	L	2.45	0.26	-1	6		5.47	5.59	-4	-4		35.66	35.11	2	4		34.72	33.89
-9	3	L	2.45	4.78	0	6		4.53	2.27	-3	-4	L	3.40	3.30	3	4		13.02	12.26
-8	3	L	0.00	1.16	1	6	L	0.00	0.81	-2	-4		23.40	22.78	4	4		38.68	37.76
-7	3		6.04	6.56	2	6		8.30	7.40	-1	-4		40.19	39.29	5	4		37.17	36.77
-6	3	L	2.45	2.30	3	6		12.26	10.96	-9	-3		16.23	17.15	6	4		4.53	4.26
-5	3		5.28	4.06	4	6	L	1.89	0.04	-8	-3		20.94	21.20	7	4		17.93	18.07
-4	3	L	1.89	1.40	5	6		4.15	3.38	-7	-3		8.87	9.51	8	4		24.53	25.44
-3	3		10.19	9.13	6	6		4.91	2.51	-6	-3		23.96	23.90	9	4		4.72	5.00
-2	3		7.36	5.55	7	6	L	2.83	3.32	-5	-3		19.25	19.05	0	5		44.91	43.75
-1	3		17.93	17.70	8	6		5.09	6.30	-4	-3	L	2.83	3.29	1	5		34.15	33.48
0	3		5.47	4.51	9	6		7.36	7.57	-3	-3		50.19	50.13	2	5		16.04	15.55
1	3	L	3.02	2.61	-4	7		4.34	2.64	-2	-3		26.98	26.99	3	5		24.72	23.92
2	3	L	2.83	1.08	-3	7		9.62	8.79	-1	-3		12.08	12.37	4	5		16.23	16.06
3	3		9.06	8.74	-2	7		4.34	4.43	-9	-2		6.23	5.86	5	5		8.49	9.05
4	3		5.28	1.88	-1	7		7.74	6.81	-8	-2		13.02	12.88	6	5		39.62	40.18
5	3		13.77	13.92	0	7	L	0.00	0.10	-7	-2		35.66	36.21	7	5		15.10	15.38
6	3		5.66	4.82	1	7		6.98	6.85	-6	-2		8.87	9.05	8	5		15.10	15.97
7	3	L	2.83	3.70	2	7	L	1.70	1.03	-5	-2		23.96	23.66	9	5		21.89	22.83
8	3		4.34	3.53	3	7	L	2.83	3.20	-4	-2		9.81	9.38	0	6		3.96	3.68
9	3		4.72	5.02	4	7		8.49	8.46	-3	-2		15.66	15.38	1	6		27.74	26.80
-8	4		4.91	3.63	5	7		4.15	3.56	-2	-2		20.38	20.71	2	6		22.08	21.80
-7	4		7.92	6.91	6	7		7.36	6.83	-9	-1		20.57	20.94	3	6		6.42	6.02
-6	4		7.55	7.49	7	7		4.53	2.93	-8	-1		19.25	19.50	4	6		23.40	23.09

L = LESS THAN - REFLEXE

Tabelle 36. Fortsetzung

H	K	F ₀	[F _c]	H	K	F ₀	[F _c]	H	K	F ₀	[F _c]	H	K	F ₀	[F _c]			
L = -6				L = -5				L = -5				L = -4						
5	6	30.38	30.20	-7	-3	8.30	8.17	0	7	L	2.83	3.05	-8	-3	11.51	12.13		
6	6	L	2.45	2.60	-7	-3	L	0.75	1.41	1	7	L	0.75	0.94	-7	-3	22.64	22.58
7	6	19.43	19.65	-6	-3	L	3.02	3.73	2	7	9.06	8.63	-6	-3	36.98	37.58		
8	6	19.43	20.19	-5	-3	8.11	7.83	3	7	14.15	14.04	-5	-3	L	3.59	3.44		
9	6	L	0.00	0.97	-4	-3	12.64	12.58	4	7	5.47	5.09	-4	-3	L	17.36	16.58	
0	7	14.15	14.39	-3	-3	11.51	11.35	5	7	L	3.77	4.49	-3	-3	L	1.51	2.4	
1	7	15.66	15.64	-2	-3	L	0.75	0.22	6	7	L	0.75	0.10	-2	-3	L	41.13	42.57
2	7	7.92	7.47	-9	-2	L	0.75	0.94	7	7	L	2.45	2.83	-7	-2	20.38	19.85	
3	7	32.08	32.14	-8	-2	L	0.75	0.25	8	7	6.42	6.25	-6	-2	9.06	8.41		
4	7	13.02	13.06	-7	-2	5.28	4.76	9	7	5.47	5.36	-5	-2	16.98	15.47			
5	7	9.43	9.03	-6	-2	16.98	17.48	0	8	6.79	6.11	-9	-1	24.72	25.24			
6	7	16.60	16.87	-5	-2	L	0.94	0.62	1	8	8.49	8.16	-8	-1	13.21	14.01		
7	7	12.26	12.91	-4	-2	L	2.83	3.15	2	8	L	0.00	0.56	-7	-1	22.45	22.99	
8	7	9.25	9.52	-3	-1	L	2.45	2.36	3	8	L	1.13	2.11	-6	-1	46.98	46.08	
0	8	L	3.77	3.67	-8	-1	L	1.70	0.83	4	8	6.04	6.20	-9	0	8.30	9.67	
1	8	11.70	12.00	-7	-1	L	0.00	1.03	5	8	5.66	5.76	-8	0	23.21	26.56		
2	8	20.38	20.99	-6	-1	L	0.00	0.17	6	8	L	3.77	3.85	-7	0	12.64	12.44	
3	8	4.34	4.93	-5	-1	L	2.26	1.59					-6	0	L	0.75	0.25	
4	8	15.10	15.49	7	1	7.92	7.93					7	0	42.64	43.44			
5	8	11.51	11.94	8	1	L	0.00	1.19				8	0	6.98	6.78			
L = -5				9	1	L	3.21	4.03	-1	-9	16.79	16.97	9	0	16.04	17.25		
-4	-8	L	3.40	3.67	6	2	4.34	3.92	-5	-8	15.66	16.40	7	1	8.30	8.91		
-3	-8	L	0.00	0.43	7	2	L	1.13	1.62	-4	-8	12.08	12.23	8	1	32.83	34.67	
-2	-8	5.28	7.71	8	2	5.85	7.12	-3	-8	11.32	11.51	9	1	33.59	35.56			
-1	-8	6.23	5.73	9	2	13.21	14.31	-2	-8	23.59	24.09	7	2	53.97	55.04			
-6	-7	4.34	4.59	5	3	L	0.94	1.30	-1	-8	13.21	13.06	8	2	10.38	9.59		
-5	-7	L	1.70	1.06	6	3	5.28	5.05	-7	-7	12.83	13.67	9	2	9.62	8.70		
-4	-7	4.53	3.93	7	3	21.32	22.33	-6	-7	20.00	20.89	6	3	12.26	10.80			
-3	-7	10.76	10.27	8	3	L	1.51	0.27	-5	-7	L	0.75	0.93	7	3	9.06	9.58	
-2	-7	L	0.00	1.64	9	3	7.17	7.81	-4	-7	14.91	15.34	8	3	30.76	31.23		
-1	-7	6.79	6.61	0	4	L	1.70	1.83	-3	-7	21.89	22.57	9	3	23.96	25.70		
-8	-6	L	3.40	4.22	1	4	4.53	4.02	-2	-7	6.60	6.09	3	4	25.28	23.80		
-7	-6	L	1.13	2.28	2	4	L	2.08	2.05	-1	-7	16.79	17.05	4	4	18.87	17.75	
-6	-6	10.00	10.49	3	4	4.91	4.49	-8	-6	L	1.51	1.29	5	4	20.76	20.54		
-5	-6	9.06	9.05	4	4	6.23	5.83	-7	-6	19.62	21.07	6	4	13.02	12.37			
-4	-6	L	0.00	0.91	5	4	14.53	14.17	-6	-6	9.81	10.00	7	4	25.66	26.02		
-3	-6	16.60	16.67	6	4	8.49	8.15	-5	-6	7.74	8.09	8	4	7.55	7.27			
-2	-6	L	2.45	2.51	7	4	L	2.26	1.08	-4	-6	16.60	17.30	9	4	9.25	9.45	
-1	-6	8.87	8.95	8	4	L	0.57	0.65	-3	-6	19.06	19.23	0	5	35.47	35.13		
-9	-5	4.72	3.82	9	4	5.28	3.99	-2	-6	3.59	4.21	1	5	L	2.45	0.57		
-8	-5	7.17	7.35	0	5	4.34	3.74	-1	-6	22.45	22.78	2	5	5.85	4.96			
-7	-5	4.91	5.32	1	5	L	0.94	0.80	-9	-5	13.21	13.02	3	5	15.10	14.66		
-6	-5	L	2.26	2.90	2	5	L	1.32	1.33	-8	-5	19.43	20.03	4	5	L	3.40	2.38
-5	-5	5.47	4.91	3	5	5.85	5.24	-7	-5	3.96	5.18	5	5	32.64	32.76			
-4	-5	L	3.40	3.95	4	5	L	1.32	1.08	-6	-5	20.38	21.25	6	5	23.21	23.09	
-3	-5	7.74	6.96	5	5	L	1.13	0.00	-5	-5	3.96	3.90	7	5	L	0.00	0.10	
-2	-5	8.11	8.00	6	5	7.55	7.46	-4	-5	16.23	16.38	8	5	13.02	13.20			
-1	-5	9.81	9.52	7	5	L	0.00	1.41	-3	-5	16.60	16.14	9	5	15.28	16.94		
-9	-4	5.28	4.94	8	5	L	2.26	0.90	-2	-5	8.88	8.59	0	6	11.89	11.90		
-8	-4	L	1.51	0.74	0	6	L	3.40	3.45	-1	-5	31.70	30.69	1	6	26.23	25.92	
-7	-4	L	0.00	0.34	1	6	16.60	16.39	-9	-4	3.96	5.05	2	6	10.19	10.15		
-6	-4	4.34	3.43	2	6	3.96	4.60	-8	-4	16.23	16.35	3	6	8.49	7.94			
-5	-4	6.42	6.31	3	6	L	0.94	0.10	-7	-4	10.57	10.64	4	6	22.27	22.38		
-4	-4	9.62	9.75	4	6	L	3.02	1.01	-6	-4	L	1.89	2.08	5	6	18.30	18.54	
-3	-4	13.21	13.21	5	6	6.98	6.82	-5	-4	33.40	33.37	6	6	12.64	12.68			
-2	-4	L	2.64	2.73	6	6	14.53	14.50	-4	-4	26.42	26.48	7	6	18.49	19.03		
-1	-4	8.11	7.02	7	6	5.47	5.86	-3	-4	25.66	25.00	8	6	L	2.45	3.19		
-9	-3	L	0.00	0.58	8	6	L	0.94	1.97	-2	-4	13.77	13.02	9	6	8.30	8.25	
				9	6	7.36	7.30	-9	-3	12.08	12.46	0	7	14.34	14.26			

Tabelle 36, Fortsetzung

H	K	F ₀	[F _C]	H	K	F ₀	[F _C]	H	K	F ₀	[F _C]	H	K	F ₀	[F _C]				
L = -4				L = -3				L = -3				L = -2							
2	7	21.89	22.20	-7	-4	8.87	9.69	8	7	L	3.40	4.15	-6	-4	38.68	40.02			
3	7	30.00	29.89	-6	-4	13.77	14.04	9	7		8.30	8.60	-5	-4	40.19	40.21			
4	7	L	3.40	2.70	-5	-4	L	1.70	0	8	L	1.51	1.06	-4	-4	L	3.40	0.62	
5	7	13.77	13.54	-4	-4	20.38	20.84	1	8		5.28	5.48	-9	-3		17.36	17.70		
6	7	10.76	11.12	-3	-4	L	0.94	1.19	2	8		11.70	11.62	-8	-3		15.66	16.24	
7	7	L	3.77	3.75	-9	-3	L	2.26	3.24	3	8		5.66	5.92	-7	-3		37.36	37.15
8	7	19.43	20.70	-8	-3	L	2.08	2.65	4	8	L	3.77	4.20	-6	-3		29.25	29.87	
9	7	16.60	17.55	-7	-3	L	3.02	2.63	5	8		3.96	3.75	-9	-2		13.59	13.58	
0	8	L	2.08	3.67	-6	-3		6.23	6.43	6	8	L	0.94	0.54	-8	-2		39.06	39.46
1	8	21.89	21.68	-5	-3		16.42	16.84	7	8		9.81	9.92	-7	-2		4.53	4.10	
2	8	15.28	15.33	-9	-2		4.91	5.24	0	9		6.98	6.44	-9	-1		20.00	19.71	
3	8	12.45	12.88	-8	-2	L	3.40	3.91	1	9	L	0.94	0.65	-8	-1		14.34	14.52	
4	8	18.49	18.94	-7	-2	L	3.21	3.21	2	9	L	1.13	0.95	-7	-1		14.15	12.06	
5	8	7.17	7.37	-6	-2	L	1.89	1.88	3	9		5.28	5.33	-9	0		11.89	8.10	
6	8	8.30	8.71	-9	-1	L	2.45	2.26	4	9	L	1.89	1.95	-8	0		22.27	20.30	
7	8	21.51	22.60	-8	-1		15.47	16.54						-7	0		15.10	16.26	
0	9	21.32	21.32	-7	-1	L	0.75	1.54	L = -2				8	0		6.98	5.34		
1	9	L	0.94	0.26	-6	-1	L	2.45	1.51	-4	-9		16.04	16.78	9	0		36.04	38.06
2	9	14.72	14.99	8	1		7.36	7.75	-3	-9		8.87	9.64	8	1		15.10	12.87	
3	9	14.72	15.03	9	1		4.53	5.12	-2	-9		7.74	7.69	9	1		15.47	15.64	
L = -3				7	2		5.09	5.48	-1	-9		16.79	17.83	7	2		39.44	39.25	
-3	-9		6.04	5.71	8	2	L	3.21	3.15	-7	-8		6.60	7.48	8	2	L	0.00	0.00
-2	-9	L	1.89	2.51	9	2	L	0.94	1.41	-6	-8		14.15	14.35	9	2		27.17	26.26
-1	-9		10.38	10.13	6	3	L	0.75	1.70	-5	-8		14.91	15.61	7	3		29.44	30.61
-6	-8		3.96	4.10	7	3		5.85	5.56	-4	-8	L	0.00	0.93	8	3		36.04	35.80
-5	-8	L	0.94	0.58	8	3	L	1.51	1.81	-3	-8		17.74	17.92	9	3		13.96	15.08
-4	-8		14.72	14.38	5	4	L	3.40	2.85	-2	-8		21.89	22.10	5	4	L	1.89	2.69
-3	-8	L	0.00	0.69	6	4		5.28	4.97	-1	-8		5.47	5.44	6	4		28.87	28.29
-2	-8		12.08	11.91	7	4		8.68	8.69	-8	-7		5.66	5.74	7	4		36.61	38.33
-1	-8		4.72	4.76	8	4		12.26	12.45	-7	-7		25.28	26.05	8	4	L	3.59	3.18
-8	-7	L	0.00	0.22	9	4		11.32	11.05	-6	-7		13.59	14.18	9	4		30.00	32.43
-7	-7	L	1.13	0.58	0	5		5.85	6.30	-5	-7		7.55	7.53	0	5		42.46	41.24
-6	-7		14.53	15.05	1	5		15.28	14.63	-4	-7		22.27	22.90	1	5		30.76	29.42
-5	-7	L	2.08	1.94	2	5		9.81	9.87	-3	-7		16.23	16.54	2	5		30.57	28.86
-4	-7		7.55	7.89	3	5		7.17	7.78	-2	-7		10.94	10.73	3	5		12.83	12.43
-3	-7	L	2.83	1.36	4	5		9.06	8.71	-1	-7		24.34	23.65	4	5		15.28	15.23
-2	-7		9.81	9.33	5	5		19.43	19.71	-9	-6		16.60	17.32	5	5		60.19	60.66
-1	-7	L	0.75	2.02	6	5	L	1.32	1.90	-8	-6		23.96	25.18	6	5		17.74	17.91
-9	-6	L	1.51	1.66	7	5		6.79	7.08	-7	-6	L	2.64	2.96	7	5		19.06	19.71
-8	-6		6.79	7.85	8	5	L	2.83	2.99	-6	-6		21.32	21.86	8	5		14.72	15.46
-7	-6		6.42	7.02	9	5		6.60	7.39	-5	-6		23.96	23.96	9	5		12.83	13.89
-6	-6	L	3.21	3.77	0	6		10.19	9.56	-4	-6		12.08	12.14	0	6		32.83	31.84
-5	-6	L	3.77	3.77	1	6		13.02	12.62	-3	-6		24.72	24.01	1	6		27.55	26.51
-4	-6	L	0.00	0.57	2	6	L	2.64	0.99	-2	-5		38.87	38.02	2	6		11.70	11.48
-3	-6		11.89	11.23	3	6		8.11	8.30	-1	-5		8.49	8.44	3	6		32.64	32.02
-2	-6		6.23	6.31	4	6	L	1.51	0.23	-9	-5		19.25	20.32	4	6		33.78	33.66
-1	-6		11.13	11.49	5	6		5.28	5.78	-8	-5		9.81	10.83	5	6		5.66	5.55
-9	-5		4.53	4.50	6	6	L	2.83	2.22	-7	-5		14.91	15.43	6	6		23.21	23.27
-8	-5	L	1.51	1.63	7	6		9.25	9.93	-6	-5		22.45	22.89	7	6	L	18.68	19.44
-7	-5	L	0.75	0.57	8	6		5.09	4.84	-5	-5		11.70	11.71	8	6	L	2.64	2.72
-6	-5		4.72	5.23	9	6	L	2.45	1.37	-4	-5		53.02	52.49	9	6		22.08	23.37
-5	-5		4.91	4.03	0	7		12.45	12.16	-3	-5		16.04	15.65	0	7		16.23	15.54
-4	-5		5.47	5.37	1	7		5.85	5.51	-2	-5		14.91	14.28	1	7		14.34	13.42
-3	-5	L	3.21	2.77	2	7		5.47	5.48	-1	-5		46.98	45.79	2	7		36.04	35.29
-2	-5		9.25	9.34	3	7		10.00	9.82	-9	-4		13.40	13.02	3	7		14.15	13.66
-1	-5		16.42	15.81	4	7		8.49	7.64	-8	-4		24.91	25.91	4	7		12.83	12.18
-9	-4	L	2.45	1.45	5	7		4.91	5.22	-7	-4		12.83	13.41	5	7		16.42	16.30
-8	-4		8.49	8.24	6	7	L	0.00	1.34	-6	-4		38.68	40.02	6	7		10.00	10.05
					7	7	L	1.70	1.93	-7	-4		12.83	13.41	7	7		12.64	13.36

Tabelle 36, Fortsetzung

H	K	F ₀	[F _c]	H	K	F ₀	[F _c]	H	K	F ₀	[F _c]	H	K	F ₀	[F _c]
L = -2				L = -1				L = -1				L = 0			
9	7	6.98	8.22	-8	-3	5.28	5.89	2	9	8.49	8.58	8	0	17.55	17.89
0	8	13.40	13.36	-7	-3	8.11	8.18	3	9	5.28	5.00	9	0	42.27	42.19
1	8	18.11	18.40	-6	-3	L 2.26	2.43	4	9	8.68	8.40	8	1	31.70	31.97
2	8	L 1.51	1.50	-9	-2	L 0.00	1.32	5	9	5.28	5.78	9	1	12.64	13.53
3	8	21.32	21.65	-8	-2	L 1.51	3.20					7	2	10.00	8.30
4	8	13.59	14.75	-7	-2	L 14.53	15.02	L = 0				8	2	14.34	12.13
5	8	L 1.13	0.29	-9	-1	7.55	7.29	-4	-9	19.62	19.34	9	2	33.40	33.87
6	8	15.28	15.53	-8	-1	10.00	11.28	-3	-9	L 0.00	1.05	4	3	33.40	30.52
7	8	19.43	20.30	-7	-1	5.47	5.23	-2	-9	17.74	17.22	7	3	46.61	45.89
0	9	8.68	9.16	8	1	L 1.13	1.62	-1	-9	18.68	18.46	8	3	32.45	32.02
1	9	8.30	8.43	9	1	19.62	21.08	-7	-8	8.68	8.29	9	3	11.51	11.66
2	9	13.21	13.72	7	2	4.72	6.36	-6	-8	21.32	21.61	5	4	22.08	20.80
3	9	9.06	9.60	8	2	12.83	13.94	-5	-8	8.87	9.06	6	4	39.44	38.36
4	9	6.60	6.95	9	2	L 2.64	2.22	-4	-8	10.94	11.09	7	4	L 2.26	2.73
L = -1				7	3	L 1.51	2.22	-3	-8	23.77	23.38	8	4	11.70	11.35
-4	-9	10.57	10.58	8	3	6.23	6.60	-2	-8	17.36	16.80	9	4	20.76	20.62
-3	-9	L 3.77	4.08	9	3	7.92	7.79	-1	-8	7.92	7.54	2	5	24.72	22.71
-2	-9	10.76	10.54	5	4	8.30	8.74	-9	-7	6.04	6.07	3	5	5.09	5.00
-1	-9	L 1.70	1.22	6	4	L 1.70	3.08	-8	-7	19.06	19.35	4	5	34.72	33.21
-7	-8	L 3.59	3.22	7	4	5.28	5.79	-7	-7	L 24.91	25.38	5	5	28.49	27.01
-6	-8	8.68	8.85	8	4	L 0.57	0.72	-6	-7	L 2.45	2.40	6	5	L 0.94	0.47
-5	-8	L 1.51	3.09	9	4	8.11	8.54	-5	-7	10.57	11.03	7	5	13.40	13.49
-4	-8	L 2.26	0.29	2	5	12.45	11.87	-4	-7	16.98	16.51	8	5	8.49	8.76
-3	-8	5.09	5.14	3	5	L 0.75	2.29	-3	-7	5.47	5.58	9	5	4.15	4.57
-2	-8	4.91	5.34	4	5	4.15	3.70	-2	-7	28.30	27.30	0	6	30.19	28.19
-1	-8	13.21	13.10	5	5	L 0.57	0.80	-1	-7	21.32	20.43	1	6	14.91	14.41
-9	-7	L 1.13	0.41	6	5	L 0.57	0.80	-9	-6	22.83	23.12	2	6	8.30	7.90
-8	-7	7.74	8.35	7	5	7.17	7.35	-8	-6	8.30	8.23	3	6	26.98	26.03
-7	-7	6.23	6.90	8	5	L 1.70	0.97	-7	-6	4.15	4.44	4	6	13.21	12.60
-6	-7	L 0.00	1.92	9	5	L 1.70	4.41	-6	-6	17.17	17.08	5	6	20.57	20.20
-5	-7	L 3.40	2.50	0	6	16.98	16.72	-5	-6	20.38	20.20	6	6	19.98	17.08
-4	-7	6.23	6.81	1	6	13.02	13.39	-4	-6	12.83	12.60	7	6	4.53	4.44
-3	-7	8.49	8.01	2	6	11.51	11.57	-3	-6	26.79	26.03	8	6	8.68	8.23
-2	-7	7.92	7.45	3	6	4.34	4.06	-2	-6	8.30	7.90	9	6	22.64	23.12
-1	-7	L 0.00	0.85	4	6	12.45	12.60	-1	-6	14.91	14.41	1	7	21.13	20.43
-9	-6	4.15	3.67	5	6	7.74	7.84	-9	-5	L 3.21	4.57	2	7	28.30	27.30
-8	-6	L 0.94	1.18	6	6	5.28	4.77	-8	-5	8.49	8.76	3	7	5.66	5.58
-7	-6	5.47	6.06	7	6	L 2.26	0.79	-7	-5	13.02	13.49	4	7	16.98	16.51
-6	-6	10.19	10.51	8	6	L 3.02	2.43	-6	-5	L 2.08	0.47	5	7	10.94	11.03
-5	-6	L 0.75	1.32	9	6	7.55	8.28	-5	-5	28.30	27.01	6	7	L 0.00	2.40
-4	-6	18.87	19.36	0	7	5.28	5.41	-4	-5	34.72	33.21	7	7	25.10	25.38
-3	-6	L 1.89	1.75	1	7	15.85	15.13	-3	-5	5.28	5.00	8	7	19.43	19.35
-2	-6	14.72	14.85	2	7	11.32	10.86	-2	-5	24.72	22.71	9	7	5.66	6.07
-1	-6	8.87	9.65	3	7	8.68	8.61	-9	-4	20.57	20.62	0	8	22.83	21.97
-9	-5	L 3.40	3.32	4	7	L 2.83	2.47	-8	-4	11.51	11.35	1	8	7.55	7.54
-8	-5	7.92	8.91	5	7	L 0.75	1.73	-7	-4	L 3.40	2.73	2	8	17.36	16.80
-7	-5	L 3.40	3.07	6	7	L 0.75	0.71	-6	-4	39.62	38.36	3	8	23.77	23.38
-6	-5	L 0.00	0.29	7	7	13.96	13.98	-5	-4	21.89	20.80	4	8	10.94	11.09
-5	-5	5.85	6.67	8	7	4.15	4.72	-9	-3	11.13	11.66	5	8	8.87	9.06
-4	-5	19.06	18.92	9	7	L 2.64	3.24	-8	-3	32.45	32.02	6	8	21.32	21.61
-3	-5	L 2.45	2.31	0	8	7.17	7.35	-7	-3	46.61	45.89	7	8	8.49	8.29
-2	-5	14.53	14.51	1	8	L 1.51	0.79	-9	-2	33.59	33.87	1	9	18.68	18.46
-9	-4	L 1.32	0.87	2	8	4.72	4.82	-8	-2	14.72	12.13	2	9	17.74	17.22
-8	-4	6.04	5.80	3	8	8.87	9.50	-7	-2	10.19	8.30	3	9	L 1.32	1.05
-7	-4	L 3.02	3.23	4	8	4.15	3.61	-9	-1	12.45	13.53	4	9	19.81	19.34
-6	-4	10.38	10.48	5	8	11.51	11.82	-8	-1	32.08	31.97				
-5	-4	5.85	6.33	6	8	L 2.83	3.70	-9	0	43.02	42.19				
-9	-3	14.91	15.71	7	8	L 0.94	2.02	-8	0	17.74	17.89				
				0	9	L 0.00	1.95	8	0	17.55	17.89				
				1	9	L 2.45	1.03								

Tabelle 37: F_0 - und $|F_c|$ -Werte von CsCrF_4

H	K	F_0	$ F_c $	H	K	F_0	$ F_c $	H	K	F_0	$ F_c $	H	K	F_0	$ F_c $
L=0				L=1				L=2				L=3			
1	0	9.03	7.09	6	0	33.99	33.85	1	1	61.87	58.00	5	2	50.00	49.94
2	0	71.68	71.22	7	0	49.76	49.32	2	1	84.86	81.41	6	2	18.73	18.47
3	0	4.64	3.98	8	0	29.29	28.76	3	1	89.88	87.11	7	2	36.29	36.38
4	0	71.37	72.16	9	0	10.92	12.25	4	1	36.89	35.42	8	2	27.71	27.49
5	0	123.38	125.95	10	0	3.28	0.40	5	1	28.04	27.35	3	3	28.66	28.42
6	0	21.41	20.46	11	0	3.28	0.45	6	1	36.90	35.95	4	3	20.57	20.35
7	0	77.35	76.53	1	1	114.70	111.69	7	1	24.78	24.46	5	3	28.35	28.30
8	0	9.77	9.66	2	1	54.09	53.48	8	1	29.26	28.48	6	3	20.27	20.74
9	0	52.71	54.29	3	1	83.05	81.11	9	1	20.27	19.84	7	3	29.30	28.86
10	0	8.32	8.62	4	1	70.83	69.16	10	1	21.93	22.22	4	4	41.29	42.09
11	0	3.51	2.06	5	1	74.00	73.01	2	2	41.57	40.49	5	4	10.19	10.25
1	1	76.70	79.40	6	1	22.21	22.50	3	2	12.22	11.95	6	4	34.04	34.28
2	1	101.53	103.06	7	1	8.64	8.60	4	2	23.76	23.33	7	4	7.34	8.70
3	1	114.16	118.06	8	1	33.28	34.52	5	2	37.19	36.63	5	5	4.30	4.16
4	1	46.63	44.85	9	1	29.74	29.58	6	2	63.84	62.72	6	5	25.12	25.41
5	1	31.43	30.97	10	1	33.56	34.09	7	2	20.99	21.22	L=4			
6	1	42.99	42.41	11	1	5.95	4.91	8	2	11.20	10.68	0	0	118.13	115.54
7	1	28.23	28.16	2	2	62.75	60.37	9	2	5.95	4.08	1	0	4.17	0.37
8	1	33.90	33.34	3	2	63.42	61.24	3	3	117.94	116.16	2	0	33.04	33.78
9	1	23.02	22.35	4	2	56.89	56.46	4	3	7.94	8.42	3	0	6.39	7.00
10	1	25.60	25.88	5	2	68.40	68.18	5	3	5.62	6.18	4	0	35.09	34.47
11	1	28.01	28.19	6	2	27.89	27.36	6	3	19.61	20.27	5	0	64.65	62.75
2	2	53.95	53.83	7	2	48.77	49.14	7	3	18.02	17.97	6	0	12.92	13.22
3	2	11.64	12.12	8	2	36.23	36.17	8	3	55.26	55.49	7	0	36.54	36.77
4	2	26.90	26.41	9	2	15.24	16.22	9	3	16.87	16.92	1	1	36.01	34.48
5	2	42.72	43.05	10	2	20.15	20.66	4	4	56.80	56.53	2	1	52.57	51.75
6	2	73.69	72.89	3	3	40.69	39.44	5	4	43.93	43.24	3	1	48.31	48.41
7	2	23.81	23.91	4	3	30.57	29.48	6	4	30.75	31.55	4	1	22.36	22.12
8	2	11.57	11.67	5	3	39.85	39.72	7	4	19.45	18.61	5	1	17.56	18.62
9	2	4.96	4.76	6	3	28.13	28.38	8	4	8.73	9.72	6	1	25.39	25.35
10	2	19.22	19.64	7	3	37.53	37.67	5	5	25.02	25.45	7	1	17.28	17.69
3	3	141.26	144.33	8	3	9.41	9.42	6	5	10.81	11.06	2	2	23.76	24.00
4	3	8.55	8.31	9	3	16.10	16.52	7	5	25.19	24.69	3	2	8.59	9.17
5	3	4.96	6.09	4	4	51.20	51.12	6	6	32.08	32.82	4	2	16.22	16.47
6	3	23.01	22.84	5	4	13.21	13.37	L=3				5	2	23.12	23.78
7	3	19.96	20.90	6	4	43.88	43.98	0	0	35.78	35.16	6	2	43.37	43.75
8	3	63.48	63.66	7	4	9.24	10.10	1	0	38.75	36.66	3	3	72.43	73.03
9	3	19.77	19.22	8	4	16.36	16.85	2	0	72.48	71.54	4	3	7.02	7.54
4	4	69.17	70.05	9	4	23.19	23.14	3	0	18.99	20.08	5	3	5.95	4.50
5	4	50.49	49.77	5	5	5.68	6.37	4	0	10.23	10.60	6	3	13.47	14.36
6	4	35.46	37.08	6	5	33.42	33.22	5	0	22.50	24.86	4	4	33.51	33.57
7	4	22.15	21.17	7	5	22.70	23.84	6	0	22.05	22.79	5	4	31.06	31.06
8	4	11.44	11.33	8	5	29.85	29.56	7	0	39.55	40.85	L=5			
9	4	9.41	10.49	6	6	8.04	9.02	8	0	22.75	23.06	0	0	22.60	23.01
5	5	28.39	28.85	7	6	13.78	12.60	9	0	5.95	7.13	1	0	19.98	20.87
6	5	11.86	11.97	L=2				1	1	74.03	68.88	2	0	39.63	39.66
7	5	28.96	28.38	0	0	221.88	224.76	2	1	26.46	26.51	3	0	7.18	9.61
8	5	7.18	7.71	1	0	4.30	3.67	3	1	62.22	61.52	4	0	6.20	8.36
6	6	34.86	35.75	2	0	54.73	54.15	4	1	46.08	45.25	1	1	39.16	38.49
7	6	13.39	13.59	3	0	5.26	6.61	5	1	49.58	49.87	2	1	10.34	10.57
L=1				4	0	56.14	56.05	6	1	16.66	16.62	3	1	37.08	38.32
0	0	38.23	37.88	5	0	99.73	100.67	7	1	7.23	7.13	2	2	21.09	20.99
1	0	62.75	59.30	6	0	18.83	18.45	8	1	26.76	26.95	3	2	22.99	24.05
2	0	112.29	115.99	7	0	60.05	61.90	9	1	22.01	22.20	L=6			
3	0	36.81	36.98	8	0	7.18	7.49	2	2	38.41	37.75	0	0	59.69	61.33
4	0	13.92	13.68	9	0	48.12	48.32	3	2	41.46	41.07				
5	0	33.86	34.49	10	0	8.50	8.30	4	2	37.42	38.18				

Tabelle 38:

RbCrF₄ (II): Liste der beobachteten und berechneten F_{hkl}

h k	F _o	F _c	h k	F _o	F _c
l = 0			l = 2		
1 0	28.19	28.21	3 3	40.11	29.18
2 0	18.05	60.07	4 3	39.78	57.14
3 0	21.32	33.20	5 3	54.86	43.73
4 0	129.83	134.53	6 3	27.14	42.20
5 0	146.04	135.90	4 4	53.33	67.85
6 0	19.78	40.19	5 4	33.22	43.41
7 0	69.67	34.97			
8 0	21.88	33.50	l = 4		
9 0	64.60	28.92	0 0	468.49	366.80
1 1	62.85	97.48	1 0	17.50	21.47
2 1	152.78	153.83	2 0	13.68	47.14
3 1	124.34	147.23	3 0	29.66	15.87
4 1	104.60	72.90	4 0	96.05	98.55
5 1	52.99	28.44	5 0	104.48	105.43
6 1	66.50	54.08	6 0	27.41	36.75
7 1	32.59	21.43	7 0	43.15	25.71
8 1	47.55	43.90	1 1	46.41	71.73
2 2	67.42	64.90	2 1	137.69	123.06
3 2	40.27	32.05	3 1	78.45	102.40
4 2	59.43	65.64	4 1	37.41	55.13
5 2	46.30	37.08	5 1	29.70	26.13
6 2	72.07	73.48	6 1	57.41	43.64
7 2	27.05	26.46	2 2	52.80	43.18
3 3	155.74	160.52	3 2	39.13	25.70
4 3	22.70	29.58	4 2	55.30	50.77
5 3	29.29	32.75	5 2	45.43	31.33
6 3	34.62	30.10	6 2	61.42	58.60
4 4	42.81	52.71	3 3	127.09	128.04
5 4	65.00	67.53	4 3	23.90	22.60
			5 3	32.93	28.11
			4 4	32.74	42.63
l = 2					
0 0	48.13	15.10	l = 6		
1 0	131.72	94.58	0 0	78.13	29.22
2 0	125.49	160.00	1 0	72.07	53.75
3 0	78.13	46.49	2 0	73.84	88.24
4 0	81.31	71.02	3 0	19.91	18.83
5 0	28.96	28.49	4 0	55.91	36.85
6 0	37.45	37.74	5 0	21.77	15.96
7 0	31.95	25.59	1 1	90.17	85.16
8 0	33.07	74.19	2 1	19.66	28.49
1 1	152.68	153.36	3 1	73.46	67.02
2 1	49.18	55.59	4 1	41.40	47.65
3 1	70.04	88.18	5 1	46.80	70.78
4 1	78.56	80.48	2 2	61.52	67.77
5 1	72.98	106.91	3 2	58.61	60.40
6 1	56.43	43.84	4 2	39.38	31.51
7 1	18.05	17.14			
2 2	107.52	119.48	l = 8		
3 2	89.18	96.09	0 0	187.11	181.35
4 2	54.90	54.38			
5 2	77.64	73.40			
6 2	32.52	35.18			
7 2	45.03	56.25			

Tabelle 39: F_0 - und F_C -Werte von $Cs_4Cr_5F_{19}$

H	K	F_0	$ F_C $	H	K	F_0	$ F_C $	H	K	F_0	$ F_C $	H	K	F_0	$ F_C $
L=0				L=1				L=2				L=4			
0	2	88.10	88.06	4	4	12.53	12.87	5	4	17.57	18.44	0	3	2.93	4.60
0	3	113.91	114.53	4	5	1.23	2.55	5	5	25.06	26.64	0	5	8.44	9.32
0	4	74.69	72.70	4	6	11.23	12.71	6	0	5.58	6.52	0	6	36.36	41.71
0	5	26.28	27.13	5	0	1.84	2.33	6	1	17.97	16.52	0	7	13.82	17.09
0	6	90.62	80.89	5	1	11.57	12.43	6	2	8.10	7.43	0	8	31.25	29.75
0	7	5.17	1.03	5	2	27.17	26.16	6	3	33.84	37.10	1	0	93.48	96.40
0	8	20.29	20.74	5	3	1.97	1.68	7	0	27.92	28.66	1	1	10.35	5.07
1	2	45.07	45.82	5	4	2.45	2.20	7	1	35.95	39.47	1	2	79.59	81.36
1	3	2.72	3.18	5	5	7.15	7.82	7	2	9.67	9.76	1	4	2.45	3.41
1	4	103.90	102.49	6	0	14.09	14.69	8	0	6.81	7.98	1	6	8.92	6.44
1	5	13.48	9.21	6	1	5.65	3.54	8	1	17.57	17.16	1	7	3.95	2.60
1	6	6.13	8.33	6	2	26.42	26.41					2	0	153.13	156.94
1	7	42.08	42.07	6	3	14.84	13.81					2	1	18.52	22.01
1	8	2.04	0.23	6	4	22.81	24.30					2	2	52.15	49.42
2	3	10.83	10.44	7	0	7.29	6.39	0	0	124.73	125.25	2	3	30.50	33.66
2	4	43.64	42.42	7	1	14.30	12.69	0	1	156.19	169.24	2	5	6.47	7.75
2	5	52.22	50.51	7	2	10.35	8.34	0	2	4.09	2.22	2	6	42.21	45.92
2	6	38.33	35.62	8	0	31.59	29.87	0	3	13.00	10.55	2	7	5.65	3.36
2	7	4.70	3.85	8	1	7.49	6.97	0	4	49.70	48.51	3	0	7.83	8.81
3	3	109.01	110.94					0	5	4.02	7.40	3	1	59.24	60.31
3	4	13.75	10.97					0	6	40.38	37.42	3	2	51.47	51.04
3	5	5.04	5.08					0	7	39.42	40.30	3	3	5.04	4.48
3	6	29.55	29.00	0	1	32.07	30.13	0	8	13.14	16.62	3	5	1.91	0.69
4	4	67.81	67.82	0	2	120.38	127.29	1	0	14.23	13.67	3	6	6.74	6.44
4	5	6.47	5.26	0	3	61.14	56.12	1	1	26.83	24.05	4	0	65.16	63.92
4	6	19.27	19.69	0	4	40.38	35.56	1	2	109.14	107.58	4	1	3.95	2.95
5	5	29.07	28.28	0	5	33.98	34.22	1	3	32.07	28.96	4	2	69.79	68.54
				0	6	31.18	28.74	1	4	11.03	9.29	4	3	10.96	12.03
				0	7	16.48	17.21	1	5	72.78	73.53	5	0	50.59	48.94
				0	8	5.58	4.04	1	6	14.64	10.69	5	1	8.03	9.69
0	2	131.68	132.40	1	0	116.90	123.16	1	7	1.91	2.72	5	2	8.99	9.51
0	3	60.80	60.26	1	1	127.93	131.74	1	8	24.51	26.50	5	3	20.83	20.62
0	4	55.15	54.07	1	2	10.62	8.78	2	0	130.39	135.50	5	4	3.27	2.29
0	5	21.24	21.20	1	3	106.49	107.71	2	1	12.73	9.39	6	0	44.05	44.90
0	6	10.55	9.19	1	4	94.84	91.45	2	2	79.32	74.55	6	1	24.17	21.97
0	7	1.91	3.09	1	5	15.86	17.50	2	3	96.96	95.92	6	2	24.85	26.09
0	8	13.48	14.08	1	6	36.43	37.99	2	4	24.03	24.99	6	3	5.24	5.28
1	1	90.49	88.26	1	7	35.20	33.61	2	5	5.45	3.60	7	0	7.15	8.71
1	2	18.86	17.85	1	8	11.98	13.18	2	6	3.27	2.98	7	1	4.83	4.63
1	3	22.74	20.39	2	1	83.41	81.78	2	7	7.29	4.91	7	2	16.89	15.88
1	4	44.87	43.96	2	2	34.66	34.94	3	0	22.20	18.48	8	0	30.43	31.51
1	5	2.31	4.46	2	3	27.30	26.66	3	1	125.21	124.65				
1	6	2.93	3.07	2	4	11.44	11.96	3	2	16.20	14.70				
1	7	10.96	12.18	2	5	45.07	43.22	3	3	5.65	6.84				
1	8	1.70	5.73	2	6	14.03	13.00	3	4	49.70	49.96				
2	0	79.46	70.26	2	7	13.82	16.31	3	5	20.15	17.98	0	0	157.28	164.22
2	1	54.74	51.42	3	0	150.74	164.02	3	6	2.38	1.74	0	1	33.16	33.37
2	2	20.09	16.30	3	1	21.11	18.11	4	0	31.93	28.25	0	2	9.53	8.20
2	3	17.02	16.81	3	2	68.97	67.88	4	1	3.88	6.02	0	3	23.69	25.10
2	4	40.24	38.59	3	3	66.32	64.29	4	2	29.48	28.33	0	4	104.38	100.46
2	5	19.81	20.37	3	4	15.52	17.68	4	3	5.58	4.61	0	5	18.66	18.09
2	6	25.87	28.86	3	5	41.19	42.18	4	4	29.89	30.30	0	6	28.94	30.26
2	7	2.72	2.26	3	6	29.82	29.01	4	5	30.71	30.46	0	7	16.20	14.00
3	1	10.62	7.26	4	0	33.09	32.21	5	0	51.41	49.59	0	8	19.27	20.28
3	2	6.47	5.93	4	1	64.89	64.36	5	1	21.04	21.14	1	0	35.95	29.84
3	3	27.98	25.77	4	2	18.25	15.62	5	2	L 0.00	1.58	1	1	30.30	29.98
3	4	2.79	3.63	4	3	35.41	34.65	5	3	50.86	50.36	1	2	81.70	80.68
3	5	L 1.36	1.14	4	4	11.10	11.13	5	4	4.29	3.15	1	3	33.29	30.84
3	6	11.44	12.26	4	5	13.28	13.66					1	4	12.73	14.75
4	0	77.01	74.93	5	0	12.80	12.82					1	5	40.44	37.93
4	1	40.58	37.05	5	1	64.00	63.30					1	6	9.53	8.32
4	2	47.93	44.79	5	2	55.01	56.92	0	0	23.42	22.59	1	7	1.91	2.47
4	3	8.24	8.26	5	3	18.04	17.35	0	1	72.92	75.15	2	0	151.63	154.30
								0	2	96.27	93.69	2	1	42.28	40.18

Tabelle 39, Fortsetzung

H	K	F ₀	F _c	H	K	F ₀	F _c	H	K	F ₀	F _c	H	K	F ₀	F _c
L=5				L=6				L=8				L=9			
2	2	83.88	82.18	4	1	31.39	30.39	0	6	36.77	36.48	6	1	L 1.84	2.08
2	3	13.82	11.65	4	2	23.08	23.41	0	7	9.33	5.66	7	0	22.95	23.25
2	4	22.06	22.02	4	3	8.72	8.36	1	2	5.24	6.23	L=10			
2	5	3.68	4.44	4	4	4.49	3.40	1	4	18.04	20.21				
2	6	45.48	44.48	4	5	27.92	29.00	1	5	5.52	3.00	0	0	19.06	19.96
2	7	2.59	3.00	5	0	65.43	65.12	1	6	18.32	17.38	0	1	5.38	1.08
3	0	3.00	2.08	5	1	14.57	14.11	2	3	6.94	6.05	0	2	9.40	6.49
3	1	48.27	48.26	5	2	26.21	25.95	2	4	4.56	5.17	0	3	7.69	5.44
3	2	9.74	7.34	5	3	29.75	30.97	2	5	16.27	16.80	0	4	29.75	31.75
3	3	21.31	21.65	5	4	3.00	3.13	2	6	27.78	26.95	0	5	21.17	22.71
3	4	30.09	27.97	6	0	5.86	6.03	3	0	30.43	30.32	0	6	14.23	18.28
3	5	11.92	11.45	6	1	37.72	40.92	3	1	3.68	2.24	1	0	25.80	24.83
3	6	2.38	0.19	6	2	21.99	22.55	3	2	27.17	27.61	1	1	9.67	8.76
4	0	13.89	12.35	6	3	14.64	14.50	3	3	15.73	16.48	1	2	6.54	9.39
4	1	20.02	19.19	7	0	3.81	3.73	3	4	8.78	6.56	1	3	23.22	22.24
4	2	61.21	60.19	7	1	13.69	13.44	3	5	19.68	19.55	1	4	8.85	5.59
4	3	9.40	9.59	8	0	4.49	5.13	4	0	1.63	1.79	1	5	1.43	2.18
4	4	23.49	24.63	L=7				4	1	29.28	29.67	1	6	8.58	9.45
4	5	14.84	14.09	0	1	10.76	14.43	4	2	37.45	37.41	2	0	49.16	50.64
5	0	48.00	47.64	0	2	20.70	22.75	4	3	15.73	16.69	2	1	41.46	37.73
5	1	18.45	19.30	0	3	15.66	18.36	5	0	10.76	8.92	2	2	20.36	19.14
5	2	1.63	0.31	0	4	28.80	25.92	5	1	26.55	26.71	2	3	13.28	9.20
5	3	25.19	25.44	0	5	33.57	36.05	5	2	9.40	9.22	2	4	12.26	11.67
5	4	2.38	2.24	0	6	3.06	0.42	5	3	2.52	2.57	2	5	4.09	2.18
6	0	38.13	37.23	0	7	15.05	13.59	6	0	42.42	42.22	3	0	7.69	5.54
6	1	21.79	23.59	1	0	59.44	56.89	6	1	2.04	2.37	3	1	4.83	0.95
6	2	18.66	17.69	1	1	65.43	63.77	6	2	11.51	10.67	3	2	7.22	6.79
6	3	0.89	2.47	1	2	25.74	25.88	7	0	7.22	8.99	3	3	9.12	7.76
7	0	1.91	2.40	1	3	48.00	49.46	L=9				3	4	5.52	4.48
7	1	5.72	2.66	1	4	44.66	43.86	0	0	29.89	26.39	4	0	2.72	2.30
7	2	12.46	13.39	1	5	7.83	6.86	0	1	8.03	5.21	4	1	5.92	5.57
8	0	22.81	25.79	1	6	22.06	25.64	0	2	105.13	104.96	4	2	16.61	18.74
L=6				1	7	11.78	10.46	0	3	18.11	19.27	4	3	13.48	13.98
0	0	37.24	33.77	2	0	71.15	66.78	0	4	29.21	29.21	5	0	2.25	0.67
0	1	127.53	132.14	2	1	57.40	58.09	0	5	31.18	32.29	5	1	18.18	17.28
0	2	101.99	98.94	2	2	6.81	8.44	0	6	17.16	14.83	5	2	3.47	1.59
0	3	48.14	45.17	2	3	12.94	12.69	0	7	L 0.89	2.51	6	0	17.43	18.41
0	4	39.22	37.00	2	4	1.70	2.59	0	8	87.08	87.31	6	1	6.60	6.13
0	5	6.40	7.50	2	5	11.64	12.88	1	0	29.21	27.07	L=11			
0	6	6.67	3.07	2	6	3.34	4.34	1	1	3.81	3.79	0	0	56.92	60.74
0	7	35.20	35.72	3	0	77.69	77.37	1	2	58.69	56.09	0	1	55.69	55.13
0	8	17.91	20.06	3	1	3.00	2.19	1	3	16.00	18.12	0	2	4.70	3.11
1	0	27.78	23.85	3	2	34.32	35.38	1	4	1.09	0.11	0	3	3.54	5.36
1	1	54.81	51.93	3	3	32.20	33.30	1	5	21.86	21.26	0	4	8.24	7.76
1	2	111.12	113.71	3	4	16.82	16.63	1	6	38.06	33.34	0	5	30.78	28.77
1	3	24.58	25.83	3	5	23.35	24.86	2	0	58.01	57.03	0	6	23.42	25.57
1	4	29.21	30.83	4	0	12.87	12.46	2	1	5.24	3.93	1	0	39.97	38.98
1	5	48.75	47.38	4	1	24.44	26.81	2	2	4.97	4.80	1	1	13.82	17.67
1	6	4.09	6.30	4	2	15.32	14.97	2	3	59.78	60.93	1	2	45.55	44.31
1	7	13.28	15.14	4	3	25.26	26.47	2	4	7.01	9.90	1	3	27.78	24.91
2	0	47.05	45.59	4	4	9.12	9.69	2	5	9.87	10.12	1	4	10.42	11.44
2	1	26.55	23.68	5	0	26.35	26.09	3	0	2.79	0.79	1	5	20.97	21.58
2	2	16.00	14.75	5	1	35.27	34.46	3	1	54.54	53.50	2	0	16.89	15.16
2	3	74.21	75.21	5	2	22.20	23.03	3	2	26.01	27.46	2	1	37.52	35.76
2	4	35.95	36.76	5	3	7.35	7.78	3	3	2.79	2.63	2	2	40.03	41.19
2	5	18.72	22.16	6	0	18.18	15.82	3	4	16.34	16.83	2	3	34.93	34.27
2	6	11.98	10.79	6	1	12.80	13.19	4	0	71.56	73.18	2	4	6.26	3.39
3	0	51.47	47.40	6	2	2.11	0.05	4	1	21.92	21.73	3	0	18.38	20.80
3	1	80.82	81.93	7	0	20.56	19.74	4	2	30.50	30.31	3	1	39.69	38.69
3	2	11.17	9.10	7	1	14.30	15.03	4	3	25.06	25.97	3	2	29.28	26.09
3	3	23.49	24.06	L=8				4	4	14.23	12.96	3	3	7.08	8.11
3	4	45.69	45.02	0	1	5.92	7.97	5	0	4.49	1.46	4	0	5.86	4.12
3	5	6.40	7.24	0	4	40.78	39.87	5	1	29.62	29.97	4	1	5.24	7.61
3	6	12.19	14.13	0	5	20.83	14.85	5	2	6.74	8.40	4	2	2.52	1.25
4	0	58.49	52.90					5	3	1.23	1.24	5	0	25.80	25.39
L=LESS THAN - REFLEXE								6	0	14.98	13.97	5	1	18.32	19.14
												6	0	16.41	20.41

III. Häufig benutzte Zeichen und Abkürzungen (Tab. 4o)

Symbol	Dimension	Bedeutung (Definition)
t	s; min; h	Zeit
m	g	Masse, Gewicht
MG	g/mol	Molekulargewicht
V*	mm ³ ; cm ³	Volumen, allgemein
V	Å ³	Elementarzellenvolumen
Z	-	Zahl der Formeleinheiten in der Elementar-
λ	Å	Wellenlänge zelle
d	Å	Netzebenenabstand
2θ	°	Bragg'scher Beugungswinkel
ρ _{pyk}	g/cm ³	Pykonometerdichte (m/V*)
ρ _{rö}	g/cm ³	Röntgendichte (Z·MG/N _L ·V)
N _L	mol ⁻¹	Loschmidt'sche Zahl (6,0225·10 ²³)
μ/ρ	cm ² /g	Massenschwächungskoeffizient der Elemente
μ	cm ⁻¹	linearer Massenschwächungskoeffizient
γ _i	-	Anteil am Gesamtgewicht (Σ γ _i = 1)
T	°(C); K	Temperatur, allgemein
T _N	K (Kelvin)	Néeltemperatur
Θ	K	Curie-Weiss-Temperatur
H	Oe; kOe	magnetische Feldstärke
μ _O	B.M.	berechnetes paramagnetisches Moment
		μ _{S+L} (Spin- und Bahnbeitrag) $\left(R = \frac{\mu_{eff}}{\mu_O} \right)$
μ _{eff}	B.M.	gemessenes effektives magn. Moment
μ _{CW}	B.M.	Curie-Weiss-Moment ($\sqrt{8 \cdot X \cdot (T - \Theta)}$)
X	-	magnetische Suszeptibilität
M	emu	magnetisches Moment (M = X·H·m)
σ	...	Standardabweichung eines Meßwertes
Σ()	-	Summenoperator
Δ()	-	Differenzoperator
d()	-	Differentialoperator
δ()	-	partieller Differentialoperator

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1 ALLMANN, R., Mh. Chem. 106, 779 (1975)
- 2 ANDERSSON, S. und J. Galy, Acta Cryst. 25, 847 (1969)
- 3 BABEL, D., Z. anorg. allg. Chem. 336, 17 (1965)
- 4 -----, Structure and Bonding 3, 1 (1967)
- 4a -----, G. Pausewang und W. Viebahn, Z. Naturforsch. 22b, 1219 (1967)
- 5 -----, Z. f. Naturforschung 23a, 1417 (1968)
- 6 -----, Z. anorg. allg. Chem. 369, 117 (1969)
- 6a -----, ----- 387, 161 (1972)
- 7 -----, R. Hägele und F. Wall, Mat. Res. Bull. 8, 1371 (1973)
- 8 -----, F. Binder und G. Pausewang, Z. f. Naturforsch. 28b, 213 (1973)
- 9 -----, F. Wall und G. Heger, Z. f. Naturforschung 29b, 139 (1974)
- 9a -----, unveröffentlichte Arbeiten
- 10 -----, Z. anorg. allg. Chem. 406, 23 (1974)
- 11 ----- und R. Hägele, J. Solid State Chem. 18, 39 (1976)
- 11a BALZ, D. und K. Plieth, Z. Elektrochem. 59, 545 (1955)
- 12 BINDER, F., Dissertation Tübingen (1973)
- 13 BREED, D. I., K. Gilijamse und A. R. Miedema, Physica 45, 205 (1969)
- 14 BROSSET, C., Z. anorg. allg. Chem. 235, 139 (1937)
- 15 BUKOVEC, P. und J. Šiftar, Mh. Chem. 105, 510 (1974)
- 16 -----, ----- 517 -----
- 16a BUSING, W. R., K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-305 (1962)
- 17 CARPY, A. und J. Galy, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 97, 484 (1974)
- 17a CHOISNET, J., N. Nguyen, D. Groult und B. Raveau, Mater. Res. Bull. 11, 887 (1976)
- 17e -----, D. Groult, B. Raveau und M. Gasperin, Acta Cryst B 33, 1841 (1977)
- 17b COURBION, G., C. Jacoboni und R. de Pape, Acta Cryst. B 33, 1405 (1977)
- 17c -----, C. R. Acad. Sc. Sér. C. 273, 809 (1971)
- 17d -----, Acta Cryst. B 32, 3190 (1976)

- 18 COUSSEINS, J.-C. und A. de Kozak, C. R. Acad. Sc. Sér. C. 265, 991 (1967)
- 19 CROMER, D. T. und J. T. Waber, Acta Cryst. (Copenhagen) 18, 104 (1965)
- 20 DEWAN, J. C. und A. J. Edwards, J. Chem Soc. Chem. Comm. 1977, 15, 533 (1977)
- 20b DONNAY, J. D. H., Hrsg., Crystal Data Determinative Tables, 2nd ed., Amer. Cryst. Assoc. (1963)
- 20a DUMORA, D., R. von der Mühl und J. Ravez, Mat. Res. Bull. 6, 561 (1971)
- 21 FÉREY, G., M. Leblanc, R. de Pape, M. Passaret und M. P. Bothorel-Razazi, J. Crystal Gr. 29, 209 (1975)
- 22 -----, R. de Pape, M. Poulain, D. Grandjean und A. Hardy, Acta Cryst. B 33, 1409 (1977)
- 22a -----, Dissertation Le Mans (1977)
- 23 HÄGELE, R., W. Verscharen und D. Babel, Z. f. Naturforschung 30b, 462 (1975)
- 24 Handbook of Chemistry and Physics, WEAST (Hrsg.) 56th ed.
- 25 HEGER, G., R. Geller und D. Babel, Solid State Comm. 9, 355 (1971)
- 26 ----- und H. Dachs, Solid State Comm. 10, 1299 (1972)
- 26a HEPWORTH, M. A., K. H. Jack, R. D. Peacock und G. J. Westland, Acta Cryst. 10, 63 (1957)
- 27 International Tables for Cristallography, Vol. I, II, III und IV (1976, 1972, 1969, 1974), Kynoch Press, Birmingham
- 28 JACOBONI, C., R. de Pape et al., Acta Cryst. B 30, 2688 (1974)
- 29 JONGH, DE, L. J., Phys. Lett. 40 A, 33 (1972)
- 30 KNAPPWOST, A., Z. Elektrochem. 59, 561 (1955)
- 31 KNOKE, G. und D. Babel, Z. f. Naturforschung 30b, 454 (1975)
- 32 -----, Diplomarbeit Marburg (1975)
- 33 KNOX, K., Acta Cryst. 13, 507 (1960)
- 34 ----- und D. W. Mitchell, J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 253 (1961)
- 35 KOZAK, DE, A. und J.-C. Cousseins, C. R. Acad. Sc. Sér. C. 267, 74 (1968)
- 36 -----, -----
268, 416 (1969)
- 37 -----, Revue de Chimie Minérale 8, 301 (1971)
- 38 ----- und M. Samouël, C. R. Acad. Sc. Sér. C. 279, 825 (1974)
- 39 -----, J. Less-Common Metals 40, 185 (1975)

- 40 KOZAK, DE, A. und M. Samouël, C. R. Acad. Sc. Sér. C. 280, 269 (1975)
- 41 KRAMERS, H. A., Physica 1, 182 (1934)
- 42 LEGRAND, E. und A. van den Bosch, Solid State Comm. 7, 1191 (1969)
- 43 LEVY, H. A., Acta Cryst. 9, 679 (1956)
- 44 MASSA, W., persönliche Mitteilung September 1975
- 44a MAGNÉLI, A., Arkiv Kemi 1, 213 und 269 (1949)
- 44b ----- et al., Acta Chem. Scand. 5, 372 (1951), 7, 315 (1953) und 9, 1382 (1955)
- 45 MIRANDAY, J.-P., G. Férey, C. Jacoboni, J.-M. Dance, A. Tressaud und R. de Pape, Revue de Chimie Minérale 12, 187 (1975)
- 46 OMALY, J., P. Batail, D. Grandjean, D. Avignat und J.-C. Cousseins, Acta Cryst. B 32, 2106 (1976)
- 47 PASSERINI, L. und R. Pirani, Gazz. chim. Ital. 62, 289 (1932)
- 48 PAULING, L., J. Amer. Chem. Soc. 46, 2738 (1924)
- 48a ----- 51, 1010 (1929)
- 49 PETERSE, W. J. A. M. und J. H. Palm, Acta Cryst. 20, 147 (1966)
- 50 PIRANI, R., Gazz. chim. Ital. 62, 380 (1932)
- 51 SCHNERING, VON, H. G. und P. Bleckmann, Naturwiss. 55, 342 (1968)
- 52 SEEL, F., Chemie f. Labor u. Betrieb, Dez 1967, 546 (1967)
- 53 SELWOOD, P. W., Magnetochemistry, 2. Aufl. New York/ London (1956)
- 54 SHANNON, R. D., Acta Cryst. A 32, 751 (1976)
- 54a SHANNON, J. R. und L. Katz, Acta Cryst. B 26, 105 (1970)
- 55 STEINFINK, H. und J. H. Burns, Acta Cryst. 17, 823 (1964)
- 55a STEWART, J. M. et al., X-Ray-70, Program System for X-ray crystallography, Univ. of Maryland (1970)
- 56 STURM, B. J., Inorg. Chem. 1, 665 (1962)
- 57 Technical Report of ISSP Tokyo, Ser. B, 12 (1971)
- 58 TEICH, J. und E. Baumgärtel, Z. Anal. Chem. 252, 367 (1970)
- 59 -----, Z. anorg. allg. Chem. 386, 285 (1971)
- 60 TRESSAUD, A., Dissertation Bordeaux (1969)
- 61 -----, J.-M. Dance, J.-M. Parenteau, J.-C. Launay, J. Portier und P. Hagenmüller, J. Crystal Growth 32, 211 (1976)
- 62 VERSCHAREN, W., Diplomarbeit Marburg (1975)
- 62a VOLLMER, G., Dissertation Tübingen (1966)

- 63 WALL, F., Dissertation Tübingen (1971)
- 64 -----, G. Pausewang und D. Babel, J. Less-Common Metals 25, 257 (1971)
- 65 WANKLYN, B., J. Mat. Science 10, 1487 (1975)
- 66 -----, B. J. Garrard und F. Wondre, J. Crystal Growth 33, 165 (1976)
- 67 WARF, J. C., W. D. Cline und R. D. Tevebaugh, Anal. Chem. 26, 342 (1954)
- 68 WEBB, M. W., Acta Cryst. 18, 298 (1965)
- 68a WELLS, A. F., Structural Inorg. Chem. 4th ed., Oxford Univ. Press, 145 (1970)
- 68b WINKLER, H. und B. Brehler, Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 4, 6 (1954)
- 69 WU, K. K. und J. D. Brown, Mat. Res. Bull. 8, 593 (1970)
- 70 X-RAY-9 Program System, Texas A. and M. University (1972)

L e b e n s l a u f

Am 3. Juli 1949 wurde ich als Sohn des Feinmechanikers Heinz Knoke und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Schmidt, in Hohnstedt (Krs. Northeim) geboren. 1951 zogen wir nach Frankfurt/Main.

Dort besuchte ich von Ostern 1956 bis Ostern 1960 die Volksschule und danach das Goethe-Gymnasium, wo ich im Sommer 1968 die Reifeprüfung im neusprachlichen Zweig ablegte.

Nach 15-monatigem Grundwehrdienst in Rotenburg/Fulda begann ich im Wintersemester 1969 mit dem Studium der Chemie an der Marburger Philipps-Universität. Dort legte ich im Oktober 1971 die Diplom-Vorprüfung und im Oktober 1975 die Diplomhauptprüfung ab.

Meine Diplomarbeit entstand in der Zeit nach der mündlichen Diplom-Hauptprüfung im Mai 1974 bis Oktober 1975 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Dietrich Babel an der Marburger Philipps-Universität und zwischendurch, von April bis Juli 1975 am Centre Universitaire du Mans, Le Mans (Frankreich) unter Betreuung durch Herrn Professor Dr. Robert de Pape.

Meine Dissertation

"Kristallstrukturbestimmungen an den Verbindungen NaCrF_4 , CsCrF_4 und $\text{Cs}_4\text{Cr}_5\text{F}_{19}$ sowie weitere Untersuchungen an ternären Chrom(III)fluoriden" entstand in der Zeit von November 1975 bis Dezember 1977, betreut durch Herrn Professor Dr. Dietrich Babel. Von Mai 1972 bis Dezember 1977 wurde ich als Stipendiat der Konrad-Adenauer-Stiftung gefördert.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich vor allem den Herren Professoren:

R. Allmann, D. Babel, K. Dehnicke, W. Fischer, D. Försterling, R. Hoffmann, H. Klamberg, J. Lorberth, G. Maier, R. de Pape, D. Reinen, G. Schmid, P. G. Schmidt und J. Stuke.

